F.X. EDER

MODERNE MESSMETHODEN DER PHYSIK

TEIL 2

DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

F. X. EDER

MODERNE MESSMETHODEN DER PHYSIK

TEIL 2

DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

DR.-ING. FRANZ X. EDER · MODERNE MESSMETHODEN DER PHYSIK

HOCHSCHULBÜCHER FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON FRANZ X. EDER UND ROBERT ROMPE

BAND 2

MODERNE MESSMETHODEN DER PHYSIK

VON FRANZ X. EDER

o. Prof. für Physik an der Humboldt-Universität, Berlin

TEIL II

THERMODYNAMIK

Mit 494 Abbildungen im Text

1956

VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

BERLIN

Meiner Frau

ROSEMARIE EDER

zugeeignet

Verantwortlicher Verlagsredakteur: I. Scholz

Lizenz-Nr. 206 · 435/47/56
Satz und Druck VEB Offizin Andersen Nexö in Leipzig III/18/38
Printed in Germany

VORWORT

Erst drei Jahre nach dem Erscheinen des ersten Bandes kann der zweite Band dem Leserkreis vorgelegt werden. Der Grund für die nicht beabsichtigte Verzögerung bei der Abfassung dieses Bandes liegt neben der großen beruflichen Anspannung des Verfassers darin, daß die erforderliche umfangreiche Durcharbeitung der neueren Literatur, die in den verschiedensten Zeitschriften und Büchern verstreut ist, eine größere Zeit beanspruchte, als zu erwarten war. Der Verfasser glaubte es dem Leserkreis schuldig zu sein, ihn mit den modernsten Verfahren vertraut zu machen, zumal die sehr freundliche Aufnahme und die bereits aktuell gewordene Nachfrage nach einer Zweitauflage des ersten Bandes für ihn eine verantwortliche und tiefe Verpflichtung bedeuten.

Äußerlich ist die Gestaltung des vorliegenden Bandes entsprechend dem 1. Band nach didaktischen Gesichtspunkten ausgerichtet worden. Es wurde versucht, dem Studenten nicht nur die bedeutendsten Meßverfahren und Ergebnisse mitzuteilen, sondern ihm die physikalischen Zusammenhänge und theoretischen Ableitungen anzudeuten, um seine schöpferischen Anregungen bei der selbständigen Arbeit zu fördern. Die meist ins Einzelne gehenden Abbildungen und Beschreibungen sollen dem Benutzer dieses Werkes die oft mühselige Arbeit des Nachschlagens in der Spezialliteratur ersetzen und ihn mühelos in ein spezielles Meßproblem einführen.

Die Aufteilung des Stoffes geschah nach sorgfältigen Überlegungen über die Bedeutung und die Rolle der thermodynamischen Meßverfahren für die moderne Physik. Der Inhalt gliedert sich demnach in Temperaturmeßmethoden, Verfahren zur Messung thermischer Eigenschaften und Zustände und in die Behandlung der modernen Tieftemperaturtechnik. Im Zusammenhang mit dem letzten Punkt werden ausführlich die Verfahren der Gasverflüssigung und der adiabatischen Entmagnetisierung beschrieben und die in diesem Temperaturgebiet benutzte experimentelle Technik behandelt, ohne allerdings auf so interessante Ergebnisse wie Supraleitung und Helium II eingehen zu können.

Wie im ersten Band wird durch die noch zahlreicheren Literaturhinweise der Benutzer auf die einschlägigen Arbeiten in der Weltliteratur hingewiesen, wobei hauptsächlich experimentellen Verfahren der Vorzug gegeben wurde.

Ich gebe mich gern der Hoffnung hin, daß dieser zweite Band, der den Umfang des ersten merklich übertrifft, dasselbe Interesse und die Wertschätzung wie der erste Band erfährt und dem Lernenden Berater und Führer in einem oft stiefmütterlich behandelten Teilgebiet der Physik wird.

Dem Verlag danke ich für die sorgfältige Ausstattung des Buches und dafür, daß er auf die von mir geäußerten Wünsche bereitwillig einging; meiner Frau, die sowohl das Manuskript anfertigte als auch die Korrekturen sorgfältig las, bin ich für ihre aufopfernde Mitarbeit zutiefst dankbar.

Berlin-Charlottenburg, Juli 1956

Franz X. Eder.

INHALTSVERZEICHNIS

§ 1 TEMPERATURMESSUNG

1.1 Grundlagen der Thermometrie

1.2 Ausdehnungsthermometer

1.3 Thermoelemente

§ 3 KALORIMETRIE

3.1 Allgemeines

3.2 Spezifische Wärme von Festkörpern

3.3 Spezifische Wärme von Flüssigkeiten

3.4 Spezifische Wärme von Gasen

4.6 Joule-Thomson-Effekt

§ 5 WÄRMEÜBERTRAGUNG

5.1 Allgemeines

5.2 Wärmeleitung fester Körper

5.3 Wärmeleitung von Flüssigkeiten und Gasen

5.4 Wärmeübergang durch Konvektion

5.5 Wärmeübertragung bei Änderung des Aggregatzustandes

5.6 Wärmeübertragung durch Strahlung

5.7 Wärmeaustauschapparate

§ 6 ERZEUGUNG TIEFER TEMPERATUREN

§ 1 TEMPERATURMESSUNG *(50, 124, 341, 391, 392, 598, 604, 875, 964)*

1.1 Grundlagen der Thermometrie

1.11 *Wärme und Temperatur*

Die qualitative Beurteilung der Temperatur gründet sich auf eine *Empfindung* beim Berühren eines Gegenstandes, der als warm oder kalt *empfunden* wird. Das menschliche Unterscheidungsvermögen für verschiedene Temperaturen, vor allem für Temperaturdifferenzen, ist, wenigstens innerhalb eines ziemlich eng begrenzten Bereiches, recht ausgeprägt.

Bringt man zwei verschieden temperierte Körper genügend lange in thermischen Kontakt und sind diese von ihrer Umgebung isoliert, so lehrt die Erfahrung, daß beide dieselbe Temperatur annehmen. Seit den Arbeiten von HELMHOLTZ (1847) über die Erhaltung der Energie weiß man, daß die Wärme als „Energie von einem Körper zum anderen durch einen thermischen Prozeß übertragen wird. Die Übertragung der Wärme wird durch Leitung, Konvektion und Strahlung bewirkt."

Auf Grund dieser Vorstellung vom Wesen der Wärme und der Erfahrung kann geschlossen werden, daß beim Temperaturausgleich die Wärme vom wärmeren auf den kälteren Körper übergeht. MAXWELL definiert die Temperatur eines Körpers als die thermische Eigenschaft, die ihn zur Abgabe oder Übernahme von Wärme an andere bzw. von anderen Körpern befähigt.

Betrachtet man zwei Körper A und B, deren Temperatur verschieden sein soll, und bringt ein Thermometer mit B bis zum Temperaturausgleich in Verbindung, so wird das Thermometer, wenn es mit A in Kontakt gebracht wird, Wärme aufnehmen oder abgeben. Diese Überlegung gilt allerdings nicht für die Temperaturmessung in Gasen, wenn das Thermometer, wie im Falle eines Platindrahtes in einem Leuchtgasstrom, als Katalysator wirkt und thermische Reaktionen auslöst, welche die Temperaturmessung verfälschen.

1.12 *Temperaturskalen*

Um die Temperatur zahlenmäßig, also vergleichbar festlegen zu können, bedient man sich definierter Vorgänge, die erfahrungsgemäß bei bestimmten Temperaturen ablaufen, wie z.B. Schmelz- und Siedepunkte reiner Stoffe bei bestimmten äußeren Bedingungen. Man nennt die sich dabei einstellenden Temperaturen *thermometrische Fixpunkte*. Da es jedoch zwischen diesen Fixpunkten unendlich viele thermische Zustände gibt, ist zur Festlegung einer beliebigen Temperatur eine Zahlenskala erforderlich.

Hierzu wird eine geeignete thermometrische Substanz benötigt, deren zur Temperaturmessung herangezogene physikalische Eigenschaft E eine eindeutige Funktion $f(\vartheta)$ der Temperatur ϑ sein muß. Als solche kann die Länge eines

Metallstabes, das Volumen einer Flüssigkeit, der Druck eines abgeschlossenen Gasvolumens oder der elektrische Widerstand eines Metalles dienen. Die Funktion $f(\vartheta)$ kann beliebig sein; aus Gründen der Bequemlichkeit ist eine lineare Funktion der Form

$$E = f(\vartheta) = a + b\vartheta \qquad (1/1)$$

vorzuziehen. Die beiden Konstanten a und b lassen sich dadurch bestimmen, daß man bei zwei Fixpunkten, denen man willkürlich festgelegte Zahlenwerte ϑ_0 und ϑ_1 beilegt, die Größen E_0 und E_1 mißt. Daraus erhält man die zu einem beliebigen Wert von E gehörende Temperatur zu

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{E - E_0}{E_1 - E_0}(\vartheta_1 - \vartheta_0), \qquad (1/2)$$

und den mittleren *Temperaturkoeffizienten* der Größe E im Bereich zwischen ϑ_0 und ϑ_1 zu

$$c_\vartheta = \frac{E_1 - E_0}{\vartheta_1 - \vartheta_0} \cdot E_0. \qquad (1/3)$$

Damit ergibt sich aus Gleichung (1/2) die Beziehung

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{E - E_0}{c_\vartheta \cdot E_0}. \qquad (1/4)$$

Wählt man als Fixpunkte den Schmelzpunkt von Eis (Eispunkt) und den Siedepunkt des Wassers (Siedepunkt) und bezeichnet diese Temperaturen mit 0° und 100°, so folgt aus Gleichung (1/2) für eine beliebige Temperatur

$$\vartheta = 0° + \frac{E - E_0}{E_{100} - E_0} \cdot 100.$$

Bestimmt man aus dieser Beziehung mit Hilfe einer beliebigen thermometrischen Eigenschaft, z. B. aus der thermischen Ausdehnung eines Stabes, eine bestimmte Temperatur, so ergeben sich experimentelle Differenzen zwischen verschiedenen „Thermometern". Bei einer mit einem Kupferstab definierten Temperatur von 50° wird ein aus einem Wolframstab bestehendes Thermometer 54° anzeigen.

Dieser Befund enthüllt den grundlegenden Nachteil einer solchen Temperaturdefinition, die demnach von der Thermometersubstanz maßgeblich abhängig ist. Die Größe eines Gradintervalls bei irgendeiner Temperatur wird im allgemeinen nicht mit der bei einer anderen Temperatur übereinstimmen. Solche Temperaturskalen können sich voneinander aus folgenden Gründen unterscheiden: 1. in bezug auf die verwendete Substanz, 2. durch die benutzte thermometrische Eigenschaft und 3. durch die angewandte Funktion $f(\vartheta)$. Temperaturskalen, die sich in einem der beiden erstgenannten Merkmale unterscheiden, werden fundamental verschieden genannt. Der Unterschied zwischen zwei Skalen, denen nur verschiedene Funktionen $f(\vartheta)$ zugrunde liegen, kann auf mathematischem Wege beliebig genau ausgedrückt werden.

Allen gebräuchlichen Skalen liegen als *Fundamentalpunkte* der Eispunkt und der Wassersiedepunkt zugrunde, deren Intervall bei der CELSIUS-Skala durch 100, bei der RÉAUMUR-Skala durch 80 und bei der FAHRENHEIT-Skala durch 180 geteilt wurde. Bei den erstgenannten Skalen wird der Eispunkt mit 0°, in der FAHRENHEIT-Skala mit 32° bezeichnet. Es ergeben sich daraus die Umrechnungswerte:

$$n°\mathrm{C} = 0{,}8\, n°\mathrm{R} = (1{,}8\, n + 32)°\mathrm{F}.$$

Für die Schaffung einer absoluten Temperaturskala ist es von grundlegender Bedeutung, eine solche physikalische Eigenschaft für thermometrische Zwecke nutzbar zu machen, für welche die Temperaturskala nicht von der Thermometersubstanz abhängt.

1.13 *Der CARNOT-Prozeß*

Zu diesem Zweck betrachten wir den von CARNOT (1824) vorgeschlagenen Kreisprozeß in Abb. 1 und gehen von einer beliebigen temperaturabhängigen Eigenschaft, z. B. dem Druck oder dem Volumen eines Stoffes aus und legen eine empirische Temperaturskala ϑ fest. Es mögen zwei Wärmespeicher *I* und *II*

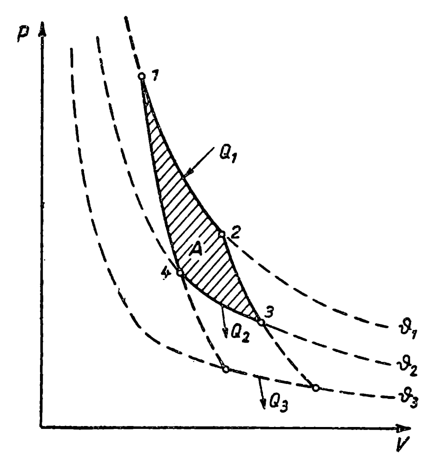


Abb. 1 CARNOT-Prozeß

vorhanden sein, deren Temperaturen in dieser Skala ϑ_1 und ϑ_2 betragen, wobei $\vartheta_1 > \vartheta_2$ sein soll. Das Arbeitsmittel im Ausgangszustand *1*, der im p-V-Diagramm durch einen bestimmten Druck p und das dazugehörige Volumen V definiert sein soll, wird durch Zuführen einer Wärmemenge Q_1 längs der Isothermen $\vartheta = \vartheta_1$ in den Zustand *2* überführt. Die anschließende Zustandsänderung *2–3* stellt eine Adiabate dar, für die nach dem *I. Hauptsatz* der Thermodynamik

$$dq = du + p\,dV \qquad (1/5)$$

die geleistete Arbeit $p \cdot dV$ wegen $dq = 0$ auf Kosten der inneren Energie du geht. Zwischen *3* und *4* wird dem Arbeitsmedium isothermisch bei der niedrigeren Temperatur ϑ_2 die Wärmemenge Q_2 entzogen und dem Wärmespeicher *II* zugeführt. Der Prozeß wird durch eine zweite Adiabate *4–1* geschlossen, die wieder ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung vor sich geht.

Da sich beim Durchlaufen eines geschlossenen Kreislaufprozesses die innere Energie u nicht ändert, wird wegen $du = 0$ die insgesamt geleistete Arbeit

$$A = \oint p\,dV = Q_1 - Q_2$$

betragen. Der Wirkungsgrad dieser reversibel arbeitenden Maschine, d.h. das Verhältnis von gewonnener Arbeit A zur zugeführten Wärmemenge Q_1, beträgt demnach

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \tag{1/6}$$

Es ist leicht nachzuweisen, daß die Wahl des Arbeitsstoffes dieses Ergebnis nicht beeinflußt. Kuppelt man nämlich eine zweite Maschine mit der eben beschriebenen, so daß diese als Kältemaschine (*Wärmepumpe*) wirkt, so gilt analog $A' = Q_1' - Q_2'$, wenn Q_1' die dem Wärmespeicher *I* zugeführte und Q_2' die dem Wärmespeicher *II* entnommene Wärmemenge bedeuten. Sind geleistete und verbrauchte Arbeit gleich groß, also $A = A'$, so wird *I* bei der Temperatur ϑ_1 insgesamt die Wärmemenge $Q_1 - Q_1'$ entzogen und dem kälteren Speicher die Wärmemenge $Q_2 - Q_2'$ zugeführt. Da die Gesamtarbeit dieser reversibel ablaufenden Prozesse Null sein soll, und nach dem II. Hauptsatz der Thermodynamik die Übertragung der Wärmemengen $Q_1' - Q_1 = Q_2' - Q_2$ von ϑ_2 nach ϑ_1 unmöglich ist, müssen $Q_1 = Q_1'$ und $Q_2 = Q_2'$ sein. Der Wirkungsgrad dieser Maschinen ist damit vom Arbeitsstoff unabhängig und lediglich eine Funktion der Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2. Es gilt also

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1 - \eta} = f(\vartheta_1, \vartheta_2). \tag{1/7}$$

1.14 *Die* *Kelvin-Skala*

Um die noch unbekannte Temperaturfunktion in Gleichung (1/7) zu ermitteln, schaltet man hinter die Wärmebehälter *I* und *II* einen dritten mit der konstanten Temperatur ϑ_3 (s. Abb. 1). Zwischen diesen drei Wärmespeichern arbeiten zwei Carnot-Prozesse derart, daß die vom ersten Prozeß an *II* abgeführte Wärmemenge Q_2 gleich der dem zweiten Prozeß zugeführten Wärmemenge sein soll. Dann entspricht nach Gleichung (1/7)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2); \qquad \frac{Q_2}{Q_3} = f(\vartheta_2, \vartheta_3),$$

woraus durch Multiplikation folgt

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(\vartheta_1, \vartheta_2) \cdot f(\vartheta_2, \vartheta_3). \tag{1/8}$$

Läßt man andererseits einen CARNOT-Prozeß direkt zwischen den Wärmespeichern *I* und *III* laufen, so gilt

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(\vartheta_1, \vartheta_3). \qquad (1/8a)$$

Der Vergleich zwischen den Beziehungen (1/8) und (1/8a) ergibt

$$f(\vartheta_1, \vartheta_3) = f(\vartheta_1, \vartheta_2) \cdot f(\vartheta_2, \vartheta_3).$$

Diese Gleichung kann nur erfüllt werden, wenn die Funktion f die Form $f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\Theta(\vartheta_1)}{\Theta(\vartheta_2)}$ aufweist, damit ϑ_2 aus der letzten Gleichung verschwinden kann. Damit wird $f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \frac{\Theta(\vartheta_1)}{\Theta(\vartheta_3)}$ und das Verhältnis

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Theta(\vartheta_1)}{\Theta(\vartheta_2)}. \qquad (1/9)$$

Die Funktion $\Theta(\vartheta)$ muß für eine gegebene Temperaturskala ϑ experimentell bestimmt werden, indem man CARNOT-Prozesse zwischen einer festen Temperatur ϑ_2, z.B. dem Eispunkt bei 0°C und verschiedenen Temperaturen ϑ_1 ausführt und das Verhältnis der umgesetzten Wärmemengen $\frac{Q_1}{Q_2}$ kalorimetrisch bestimmt. Man bezeichnet die von den zufälligen Eigenschaften des Arbeitsmittels unabhängige Größe Θ als *thermodynamische Temperatur.*

Da die Beziehung (1/9) nur Verhältnisse von Θ liefert, ist für die Festlegung der thermodynamischen Temperatur noch ein konstanter Faktor willkürlich, der durch die Differenz der Temperaturwerte von Wassersiedepunkt und Eispunkt $\Theta_{100} - \Theta_0 = 100°$ bestimmt wird. Wird zwischen diesen beiden Temperaturen ein CARNOT-Prozeß durchgeführt, so ergibt der Versuch

$$\frac{Q_0}{Q_{100} - Q_0} = \frac{\Theta_0}{\Theta_{100} - \Theta_0} = 2{,}7316,$$

woraus für den Eispunkt der Wert $\Theta_0 = 100 \cdot 2{,}7316 = 273{,}16°$ folgt. Durch Einführen der thermodynamischen Temperatur folgt aus Gleichung (1/7) der Wirkungsgrad des CARNOT-Prozesses zu

$$\eta = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1}. \qquad (1/7a)$$

Die Beziehung (1/9) bedeutet, daß die in der thermodynamischen Skala gemessenen Temperaturen den Wärmemengen proportional sind, die bei diesen Temperaturen zu- oder abgeführt werden. Da diese Folgerung von der Wahl des Arbeitsstoffes unabhängig ist, wird diese Skala nach einem Vorschlag von KELVIN (1848) als *absolut* bezeichnet. Eine einfache Darstellung der absoluten

Temperaturskala erhält man nach Abb. 2, wenn man zwei Adiabate AA' und BB' in einem p-V-Diagramm darstellt. Es werden nun eine Reihe von Isothermen A_1B_1, A_2B_2 usf. derart eingetragen, daß die einzelnen Flächen $A_1B_1B_2A_2$, $A_2B_2B_3A_3$ usf. gleichen Inhalt besitzen. Da diese Flächenstücke der in diesen

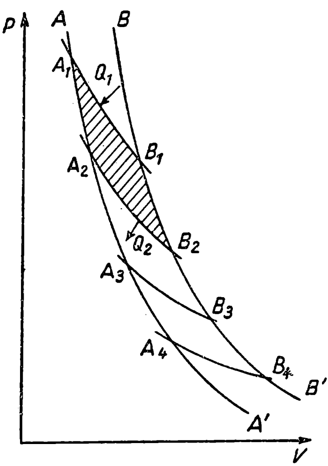


Abb. 2 Zur Konstruktion der absoluten Temperaturskala

Kreisprozessen geleisteten Arbeit $A = Q_1 - Q_2$ entsprechen, gilt für die Folge dieser Einzelprozesse

$$Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 = Q_3 - Q_4 = \ldots\ldots$$

Aus Gleichung (1/9) folgt

$$\frac{Q_1}{\Theta_1} = \frac{Q_2}{\Theta_2} = \frac{Q_3}{\Theta_3} = \ldots\ldots$$

und ergibt mit der obigen Beziehung schließlich

$$\Theta_1 - \Theta_2 = \Theta_2 - \Theta_3 = \ldots\ldots,$$

d.h., die nach dieser Vorschrift eingetragenen Isothermen unterscheiden sich um eine *konstante* Temperaturdifferenz, z.B. 1°K.

1.15 *Der Carnot-Prozeß für das ideale Gas*

Es soll angenommen werden, daß als Arbeitsmittel eines Carnot-Prozesses ein ideales Gas benutzt wird, dessen thermische Zustandsgleichung

$$pV = n\mathrm{R}T \tag{1/10}$$

lautet, worin n die Anzahl der Mole, $\mathrm{R} = 1{,}9865$ cal/°K Mol die *Gaskonstante* und T die Temperatur bedeuten. Dieses von Boyle-Mariotte-Gay-Lussac aufgestellte Gesetz gilt für die zunächst empirisch ermittelte Temperatur T, deren Wert am Eispunkt etwa 273° ist.

Die in einem solchen Kreisprozeß (vgl. Abb. 1) zu- und abgeführten Wärmemengen bei den Temperaturen T_1 und T_2 berechnen sich dann zu

$$Q_1 = \int_1^2 p\,dV = n\mathrm{R}\,T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \tag{1/11a}$$

$$Q_2 = \int_3^4 p\,dV = n\mathrm{R}\,T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -\,n\mathrm{R}\,T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{1/11b}$$

Da die Summe der längs der Adiabaten *23* und *41* geleisteten Arbeit Null ist, ergibt sich für die Gesamtarbeit des Prozesses

$$A = Q_1 - Q_2 = n\,\mathrm{R}\,(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{1/12}$$

und für den Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{n\,\mathrm{R}\,(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{n\,\mathrm{R}\,T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{1/13}$$

Ein Vergleich der Gleichungen (1/7a) und (1/13) zeigt, daß für das ideale Gas beide Beziehungen identisch sind, d. h. $\Theta \equiv T$ ist.

Die absolute Temperaturskala nach KELVIN läßt sich also durch Verwendung von Gasen in einem Temperaturbereich verwirklichen, für den die Zustandsgleichung (1/10) erfüllt wird. Als thermometrische Eigenschaft E wählt man zweckmäßig das spezifische Volumen v unter konstantem Druck oder den Druck p bei konstantem Volumen. Entsprechend der Beziehung (1/3) ergibt sich der *mittlere Ausdehnungskoeffizient* α zwischen 0 und 100° zu

$$\alpha = \frac{v_{100} - v_0}{v_0} \cdot 100 \tag{1/14}$$

und der *mittlere Spannungskoeffizient* β zu

$$\beta = \frac{p_{100} - p_0}{p_0} \cdot 100. \tag{1/15}$$

Mit Gleichung (1/4) findet man dann die Temperatur des *Gasthermometers konstanten Druckes* zu

$$\vartheta_p = 100 \frac{v - v_0}{v_{100} - v_0} + \vartheta_0 \tag{1/16a}$$

und die des *Gasthermometers konstanten Volumens* zu

$$\vartheta_v = 100 \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} + \vartheta_0 \tag{1/16b}$$

oder

$$v = v_0 (1 + \alpha \, \vartheta_p) \tag{1/17a}$$

und

$$p = p_0 (1 + \beta \, \vartheta_v). \tag{1/17b}$$

Die Gleichungen (1/16) stellen die Meßvorschriften für die gasthermometrische Temperaturmessung dar (§ 1.22). Für verschiedene Gase oder bei demselben Gas bei veränderlichen Drücken können ϑ_p und ϑ_v erheblich voneinander abweichen, während bei sehr verdünnten Gasen dieser Unterschied verschwindet, d.h. α und β mit abnehmendem Druck gleich groß werden. Aus Beobachtungen bei verschiedenen Fülldrücken lassen sich die ermittelten Temperaturwerte auf den Druck Null extrapolieren und hängen nicht mehr von der Wahl des Gases ab. Das Gas nähert sich dem idealen Zustand nach Gleichung (1/10) und ergibt mit den Gleichungen (1/17) die Beziehungen

$$\left(\frac{v}{v_0}\right)_p = \left(\frac{p}{p_0}\right)_v = 1 + \gamma \cdot t \tag{1/18}$$

oder

$$t + \frac{1}{\gamma} = \frac{\left(\frac{v}{v_0}\right)_p}{\gamma} = \frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)_v}{\gamma}, \tag{1/19}$$

in denen die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten durch den gemeinsamen Koeffizienten γ und ϑ durch die thermodynamische Zentigradtemperatur t ersetzt werden können. Die genauesten Versuche liefern für den Wert von $\frac{1}{\gamma} = 273{,}16°$. Führt man an Stelle von t die um $\frac{1}{\gamma}$ höhere Temperatur

$$T = t + \frac{1}{\gamma} = t + 273{,}16°$$

ein, so erhält man in Übereinstimmung mit Gleichung (1/10)

$$T = \left(\frac{v}{v_0}\right)_p \cdot T_0 = \left(\frac{p}{p_0}\right)_v \cdot T_0, \tag{1/20}$$

d.h. das ideale Gasthermometer zeigt die thermodynamische Temperatur an.

1.16 *Die Entropie*

Durch die Einführung der thermodynamischen Temperatur T läßt sich aus dem CARNOT-Prozeß eine grundlegende Zustandsgröße ableiten, die an Hand der Abb. 3 erläutert werden soll. Wir stellen uns einen schmalen Kreisprozeß mit einem beliebigen Körper zwischen den benachbarten Adiabaten AA' und BB' vor, der durch die Isothermen T_a und T_b begrenzt wird. Bezeichnet man

die bei diesen Temperaturen zu- bzw. abgeführten Wärmemengen mit dQ_a und dQ_b, so gilt nach Gleichung (1/13)

$$\frac{dQ_a}{T_a} + \frac{dQ_b}{T_b} = 0,$$

wenn die Wärmemengen als algebraische Größen betrachtet werden. Geht man bei festgehaltener Temperatur T_b auf eine andere Ausgangstemperatur T'_a über, so gilt analog

$$\frac{dQ'_a}{T'_a} + \frac{dQ_b}{T_b} = 0,$$

woraus folgt

$$\frac{dQ'_a}{T'_a} = \frac{dQ_a}{T_a}.$$

Die Größe $\frac{dQ}{T}$ hat also unabhängig von der Temperatur für zwei bestimmte Adiabaten immer denselben Wert. Nach CLAUSIUS kann man jeder Adiabaten

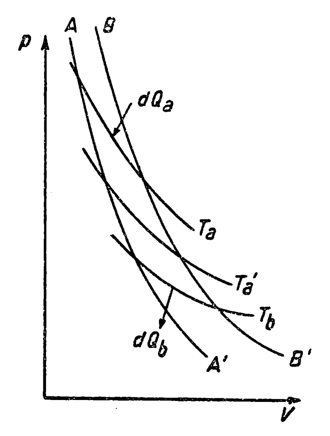


Abb. 3 Zum Begriff der Entropie

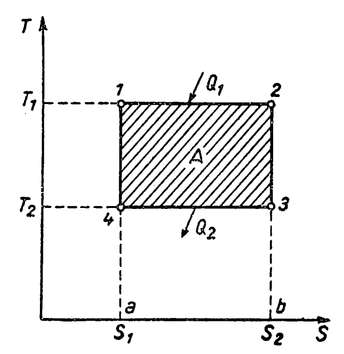


Abb. 4 CARNOT-Prozeß im T-S-Diagramm

eine Größe S zuordnen, die dadurch bestimmt ist, daß sie sich beim Übergang zu einer benachbarten Adiabaten um den Betrag

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{1/21}$$

ändert. Diese Größe S wird *Entropie* genannt und kann für jeden Körper aus der Messung der reversibel bei einer bekannten Temperatur zugeführten Wärmemenge bestimmt werden. Mit Benutzung des I. Hauptsatzes [Gleichung (1/5)] ergibt sich

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}. \tag{1/21a}$$

Daraus folgt, daß für eine Adiabate mit $dQ = 0$ auch $dS = 0$ wird, diese also zugleich eine Linie konstanter Entropie, eine *Isentrope*, darstellt.

Mit Hilfe dieser neuen Zustandsgröße S läßt sich der CARNOT-Prozeß besonders einfach darstellen, wie Abb. 4 zeigt. Trägt man nämlich die Temperatur T über der Entropie S des Arbeitsmediums auf, so ergibt sich in diesem T-S-Diagramm der CARNOT-Prozeß als Rechteck, dessen Seiten von den Isothermen T_1 und T_2 und den Isentropen S_1 und S_2 gebildet werden. Die zu- und abgeführten Wärmemengen $Q_1 = (S_2 - S_1)\, T_1$ und $Q_2 = (S_2 - S_1)\, T_2$ entsprechen den Flächen *12ba* und *43ba*, ihre Differenz $Q_1 - Q_2$ stellt die geleistete Arbeit A dar und wird durch die Fläche *1234* gegeben.

Da für den Wärmehaushalt eines beliebigen reversiblen Kreisprozesses die adiabatischen Zustandsänderungen keinen Beitrag leisten, gilt für die Entropie

$$\oint \frac{dQ}{T} = \oint dS = 0, \qquad (1/22)$$

d. h., diese ist eine Zustandsgröße, deren Änderungen für eine beliebige Zustandsänderung unabhängig vom durchlaufenen Weg sind.

Mathematisch wird ein solcher Differentialausdruck von mehreren unabhängigen Variablen als *vollständiges Differential* bezeichnet. Es läßt sich ohne spezielle Annahmen nachweisen, daß aus dieser Eigenschaft der Entropie die absolute Temperatur als integrierender Nenner abgeleitet werden kann, der aus dem Ausdruck für die Wärmemenge $dQ = dU + p\,dV$ das vollständige Differential

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T\,(p,\, V)}$$

entstehen läßt (*826*).

1.17 *Joule-Thomson-Effekt*

Die Reduktion der gasthermometrischen Messungen auf die thermodynamische Skala läßt sich mit Hilfe des sogenannten JOULE-THOMSON-Effekts durchführen. Als JOULE-THOMSON-Effekt bezeichnet man die Temperaturänderung eines Gasstromes, der ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung und ohne

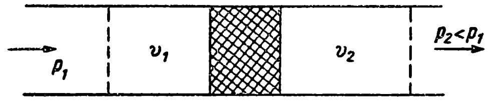


Abb. 5 Drosselung eines Gases

merkliche Änderung seiner kinetischen Energie durch einen porösen Stopfen oder ein Ventil vom Druck p_1 auf den Druck p_2 entspannt wird, wie in Abb. 5 schematisch dargestellt ist. Bezeichnet man die spezifischen Volumina des Gases vor und nach der Entspannung mit v_1 und v_2, so wird vom Gas bei der Entspannung die Arbeit $a = p_2 v_2 - p_1 v_1$ geleistet. Da die zugeführte Wärmemenge $dq = 0$ sein soll, wird nach dem I. Hauptsatz

$$u_2 - u_1 = p_1 v_1 - p_2 v_2 \qquad (1/23)$$

oder, nach Einführen einer neuen Zustandsgröße $i = u + pv$, die *Enthalpie* oder *Wärmeinhalt* des Gases genannt wird,

$$i_1 = i_2.$$

Führt man die spezifische Wärme bei konstantem Druck

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{1/24}$$

und die Änderung der inneren Energie bei einer isothermischen Entspannung

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

ein, so folgt aus dem I. Hauptsatz

$$dq = c_p \, dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp. \tag{1/25}$$

Für $dq = 0$ ergibt sich daraus die Temperaturänderung bei der *isenthalpischen Entspannung* zu

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = \frac{1}{c_p} \left[T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right]. \tag{1/26}$$

Den Differentialquotienten $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = \mu$ bezeichnet man als *differentialen* JOULE-THOMSON-*Effekt*, der von besonderer Bedeutung bei der Verflüssigung von Gasen ist (vgl. § 6). Dieser kann zunächst nur in einer praktischen Temperaturskala ermittelt werden, deren Zahlenwerte T' eine eindeutige Funktion der thermodynamischen Temperatur T sind. Ist die mit einem Gasthermometer festgestellte, zu T gehörige Temperatur T', so gilt

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T'}\right) \cdot \left(\frac{\partial T'}{\partial T}\right)$$

und $c_p \, dT = c'_p \, dT'$, wenn c'_p die in der T'-Skala gemessene spezifische Wärme bedeutet. Führt man diese Beziehung in die Gleichung (1/26) ein, so findet man den Ausdruck

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T'}\right)_p \cdot dT'}{\mu' c'_p + v} \tag{1/27a}$$

oder nach Integration

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int\limits_{T'_0}^{T'} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T'}\right)_p \cdot dT'}{\mu' c'_p + v}. \tag{1/27b}$$

Da unter dem Integralzeichen nur direkt meßbare Größen stehen, kann $\frac{T}{T_0}$ aus den beobachteten T'-Werten berechnet werden (*786*). Besonders einfach läßt sich die Gleichung (1/27b) auswerten, wenn man T' mit einem Gasthermometer mißt, für dessen Füllgas die Größe des JOULE-THOMSON-Effektes gleichzeitig bekannt ist, da in diesem Fall $v = \frac{T' v_0}{T_0'}$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial T'}\right) = \frac{v_0}{T_0'}$ wird. In Tabelle 1 sind als Beispiel für Luft nach HENNING (*394*) die Korrekturen zwischen — 50 und + 100°C angegeben.

Tabelle 1 Berechnung der thermodyn. Temperatur aus dem JOULE-THOMSON-Effekt

t °C	T °K	μ °C/at	c_p cal/°C g	$t - t'$ °C
— 50	223	0,364	0,239	+ 0,075
— 25	248	0,306	0,240	+ 0,027
0	273	0,257	0,240	± 0,000
+ 25	298	0,220	0,241	— 0,013
50	323	0,183	0,242	— 0,019
75	348	0,153	0,242	— 0,015
100	373	0,129	0,242	0,000

Für das Gasthermometer konstanten Volumens erhält man die Reduktionszahlen leichter und genauer aus Beobachtungen über die Abhängigkeit des Produktes $p \cdot V$ von Druck und Temperatur (vgl. § 1.225).

1.18 *Die strahlungstheoretische Temperaturskala*

Der *schwarze Körper* besteht aus einem annähernd geschlossenen Hohlraum, dessen Innenwände im Idealfall vollkommen die auf ihn treffende Strahlung absorbieren. Nach dem II. Hauptsatz stellt sich für jede Temperatur ein Gleichgewichtszustand ein, für den die Strahlungsenergie an jeder Stelle des Hohlraumes unabhängig von der Natur der Wandung ist. Wie das ideale Gas stellt der schwarze Strahler einen Grenzfall dar, der nur in guter Näherung realisierbar ist. Die Strahlungsenergie im Innern eines solchen Hohlraumes bei konstanter Temperatur wird *Strahlung des schwarzen Körpers*, die dazu gehörige Temperatur die des schwarzen Körpers genannt. Die durch eine kleine Öffnung austretende Strahlung, deren Spektralverteilung von der Temperatur abhängt, bezeichnet man als *schwarze Strahlung.*

KIRCHHOFFsche Strahlungsgesetze. 1. Für jede Wellenlänge ist die Strahlungsintensität in einem geschlossenen, gleichmäßig temperierten Hohlraum von seiner Beschaffenheit unabhängig und nur eine Funktion der Temperatur; sie entspricht der Strahlungsintensität eines schwarzen Körpers bei derselben Temperatur. Die von der Flächeneinheit in den Raumwinkel Eins senkrecht zur Fläche ausgesandte Energie wird mit I_s (λ, T) bezeichnet, wenn λ die Wellen-

länge der Strahlung ist. Die im Wellenlängenbereich λ, $\lambda + d\lambda$ emittierte Energie beträgt dann $dE_s(\lambda, T) = I_s(\lambda, T)\, d\lambda$.

2. Für einen beliebigen Körper entspricht das Verhältnis der bei einer Temperatur T emittierten Strahlung $I(\lambda, T)$ und seinem Absorptionsvermögen $A(\lambda, T)$ der schwarzen Strahlung $I_s(\lambda, T)$ bei derselben Temperatur und Wellenlänge. Es gilt also

$$\frac{I(\lambda, T)}{A(\lambda, T)} = I_s(\lambda, T). \tag{1/28}$$

Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, daß die Größe A auch das Emissionsvermögen des Strahlers darstellt.

Die auf einen Körper fallende Strahlung wird zu einem Teil reflektiert, der Rest wird absorbiert oder hindurchgelassen. Nennt man das *Reflexionsvermögen* eines Stoffes $R(\lambda, T)$, seine *Durchlässigkeit* $D(\lambda, T)$, so muß gelten

$$A(\lambda, T) + R(\lambda, T) + D(\lambda, T) = 1. \tag{1/29}$$

Jede dieser Größen hängt von der Wellenlänge und der Temperatur ab und ist kleiner als Eins. Da man in vielen Fällen, sofern es sich nicht um dünne Schichten handelt, die Durchlässigkeit vernachlässigen darf, vereinfacht sich Gleichung (1/29) zu

$$A(\lambda, T) = 1 - R(\lambda, T). \tag{1/30}$$

STEFAN-BOLTZMANNsches Strahlungsgesetz. Im Jahre 1879 hat STEFAN auf Grund roher Messungen für die Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers empirisch die Beziehung

$$\int_0^\infty I_s(\lambda, T)\, d\lambda = \sigma T^4 \tag{1/31}$$

aufgestellt, die später von BOLTZMANN theoretisch begründet wurde. Die Größe σ ist die *Konstante der Gesamtstrahlung* und wurde durch unmittelbare Beobachtungen zu

$$\sigma = 5{,}75 \cdot 10^{-5}\ \text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}\,\text{s}^{-1}\,\text{Grad}^{-4} = 1{,}374 \cdot 10^{-12}\ \text{cal} \cdot \text{cm}^{-2}\,\text{s}^{-1}\,\text{Grad}^{-4}$$

bestimmt. Da das Integral auf der linken Seite von Gleichung (1/31) experimentell mit Hilfe der im § 1.5 beschriebenen Verfahren ermittelt werden kann, ist der Anschluß an die absolute Temperaturskala unmittelbar gegeben.

WIENsches Verschiebungsgesetz. M. WIEN konnte nachweisen, daß zwischen der Energieverteilung eines Hohlraumstrahlers mit vollkommen spiegelnden Wänden, mit dem eine adiabatische Kompression durchgeführt wird, und der absoluten Temperatur des Strahlers eine einfache Beziehung besteht. Die Intensität $I(\lambda, T)$ einer monochromatischen Strahlung ändert sich mit variabler Temperatur T derart, daß

$$\lambda_m \cdot T = k_1 \tag{1/32}$$

wird, d.h., daß die Wellenlänge maximaler Energie λ_m der Temperatur umgekehrt proportional wird. Für die maximale Intensität selbst ergibt sich die Beziehung

$$I_s(\lambda, T) = k_2 \cdot T^5. \tag{1/33}$$

WIENsche Strahlungsgleichung. PASCHEN hat auf experimentellem Wege für die monochromatische Intensität eines schwarzen Strahlers die Beziehung

$$I(\lambda, T) = c_1 \lambda^{-\alpha} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} \tag{1/33a}$$

gefunden, für die W. WIEN die theoretische Deutung und die Bestimmung der Konstanten $\alpha = 5$ gelang. Somit erhält man die Strahlungsgleichung

$$I(\lambda, T) = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}. \tag{1/33b}$$

Die Intensität einer bestimmten Wellenlänge λ nimmt hiernach mit wachsender Temperatur nicht unbegrenzt zu, sondern nähert sich dem Grenzwert $c_1 \lambda^{-5}$. Im sehr langwelligen Infrarot fanden RUBENS und KURLBAUM im Jahre 1900 allerdings sehr große Abweichungen von der WIENschen Formel, die für $T = 1800°$K und $\lambda = 50\mu$ über 40% betrugen.

PLANCKsche Strahlungsformel. PLANCK gelang auf Grund der WIENschen Gleichung die Aufstellung einer Strahlungsgleichung, welche die Versuchswerte im ganzen Wellenlängenbereich sehr gut darstellen konnte. Seine berühmte Beziehung

$$I(\lambda, T) = c_1 \lambda^{-5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \tag{1/34}$$

wurde zum Ausgangspunkt der Quantentheorie. Die theoretische Begründung dieser Gleichung erfordert, daß die Energie der strahlenden Oszillatoren in *Quanten* der Größe $\varepsilon = h\nu$ unterteilt wird, wobei $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (c die Lichtgeschwindigkeit) die emittierte Lichtfrequenz und h eine universelle Konstante, das PLANCKsche *Wirkungsquantum,* bedeuten. Durch Integration von Gleichung (1/34) über alle Wellenlängen und über den Raumwinkel π gelangt man bei Berücksichtigung der Tatsache, daß diese für eine linear polarisierte Strahlung gilt, zum STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz

$$E = 2\pi \int_0^\infty I(\lambda, T)\, d\lambda = 2\pi \frac{c_1 T^4}{c_2^4} \int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = 40{,}802 \frac{c_1}{c_2^4} T^4, \tag{1/35}$$

wobei für die Strahlungskonstante σ in Gleichung (1/31) die Größe

$$\sigma = \frac{40{,}802\, c_1}{c_2^4}$$

einzusetzen ist. Die PLANCKsche Theorie liefert außerdem (*815*) für die Größe c_2 die Beziehung

$$c_2 = \frac{c \cdot h}{k} = 1{,}432 \text{ cm} \cdot \text{Grad},$$

wobei k die *BOLTZMANN-Konstante* darstellt. Von MOSER, STILLE und TINGWALDT (*675*) wird darauf hingewiesen, daß zur Aufklärung des Unterschiedes zwischen den experimentell gewonnenen und den aus den atomaren Konstanten errechneten Werten der Strahlungskonstanten, sowohl der Goldschmelzpunkt (s. § 1.935) als auch die Strahlungskonstanten mit einer Sicherheit von mindestens 0,15% gemessen werden müssen. Aus dem oben angegebenen Wert für c_2 und Gleichung (1/32) ergibt sich die Konstante des WIENschen Verschiebungsgesetzes zu

$$\lambda_m \cdot T = 0{,}2884 \text{ cm} \cdot \text{Grad}. \quad (1/32a)$$

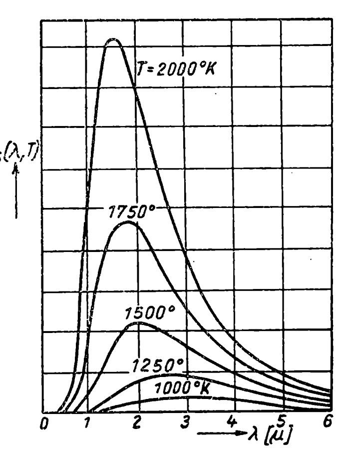


Abb. 6
Spektrale Intensität der schwarzen Strahlung

In Abb. 6 ist die spektrale Intensität der Strahlung eines schwarzen Körpers nach der PLANCKschen Gleichung für verschiedene Temperaturen dargestellt.

Für genügend kleine Werte des Produktes $\lambda \cdot T$ geht Gleichung (1/34) in die bequemer zu handhabende WIENsche Formel (1/33b) über. Hiernach ergibt sich für die Intensität ein Fehler von maximal 1%, wenn $\lambda \cdot T \leq 3{,}11$ cm · Grad ist, d.h., daß für Beobachtungen bei $\lambda = 0{,}65\,\mu$ die Temperatur $T \leq 4784$°K sein muß.

Für sehr lange Wellen, d. h. kleine Frequenzen ν, ist die Quantenstruktur der Strahlung zu vernachlässigen und die PLANCKsche Beziehung (1/34) durch die Formel

$$I(\lambda, T) = \frac{c k T}{\lambda^4}$$

ersetzbar. Dies ist die Strahlungsformel von RAYLEIGH-JEANS, die im Infrarot mit guter Genauigkeit gilt.

Auf Grund der PLANCKschen Strahlungsformel ist es nunmehr möglich, den Anschluß an die absolute Temperaturskala zu gewinnen. Um die mit Absolutmessungen verbundenen Schwierigkeiten zu vermeiden, benutzt man die aus Gleichung (1/34) abzuleitende Vergleichsformel

$$\frac{I(\lambda, T_1)}{I(\lambda, T_2)} = \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda T_2}} - 1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T_1}} - 1}, \quad (1/36)$$

in welcher das Intensitätsverhältnis für eine bestimmte Wellenlänge λ bei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 bestimmt wird. Diese in der optischen

Pyrometrie häufig benutzte Beziehung gestattet, ausgehend von einer bekannten Temperatur (Fixpunkt) T_1 und bekanntem c_2, durch spektralphotometrische Messungen die KELVIN-Skala nach beliebig hohen Temperaturwerten zu erweitern.

Legt man dem Intensitätsvergleich bei einer bestimmten Wellenlänge an Stelle von Gleichung (1/36) die WIENsche Strahlungsformel zugrunde, so folgt daraus

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = \frac{\lambda}{c_2} \ln \frac{I(\lambda, T_1)}{I(\lambda, T_2)}. \qquad (1/37)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich oberhalb von 1000°C, wo das Arbeiten mit anderen Thermometern bereits unbequem und ungenau wird, sehr genaue Messungen durchführen. Da das Intensitätsverhältnis praktisch auf etwa 0,5% genau bestimmbar ist, ergibt sich bei einer Temperatur von 2000°K nur ein Meßfehler von 0,9°. Für die Bestimmung sehr hoher Temperaturen ist Gleichung (1/37) nicht mehr anwendbar und muß durch die Formel (1/36) ersetzt werden, aus welcher sich ergibt

$$\ln\left(e^{\frac{c_2}{\lambda T_1}} - 1\right) = \ln\left(e^{\frac{c_2}{\lambda T_2}} - 1\right) - \ln \frac{I(\lambda, T_1)}{I(\lambda, T_2)}. \qquad (1/36a)$$

1.19 *Die internationale Temperaturskala* (*123, 169, 894, 895*)

Wie bereits besprochen wurde, besitzen wir in der thermodynamischen Skala einen Temperaturmaßstab, der unabhängig von speziellen Eigenschaften der Thermometersubstanz ist. Es konnte ferner gezeigt werden, daß der Weg zur Verwirklichung der thermodynamischen Skala ausschließlich über das Gasthermometer führt, an das auch die Strahlungsmessungen angeschlossen werden müssen. Da das Gasthermometer im Gebrauch unhandlich und kompliziert ist, wird dieses nur für Fundamentaluntersuchungen benutzt, zur Eichung von Normalthermometern jedoch nicht herangezogen. Zur Festlegung und Realisierung der absoluten Temperatur wurden in internationaler Zusammenarbeit verschiedener staatlicher Laboratorien Meßverfahren ausgearbeitet, deren Ergebnisse der thermodynamischen Skala möglichst nahekommen und somit der Forschung die Möglichkeit geben, Temperaturmessungen verschiedener Art sehr genau miteinander zu vergleichen. Die bereits im Jahre 1927 als vorläufig angenommene praktische Temperaturskala gilt auch heute und wurde bei den internationalen Verhandlungen im Jahre 1948 nur unwesentlich korrigiert.

Zur Zeit gelten unter der Bezeichnung „*Internationale Temperaturskala 1948*“ die folgenden Bestimmungen:

1. Die internationale Temperaturskala beruht einerseits auf einer Anzahl fester und reproduzierbarer Gleichgewichtstemperaturen, denen bestimmte Zahlenwerte zugeteilt sind, andrerseits auf den Angaben von Interpolationsinstrumenten, die nach bestimmten Vorschriften bei Festpunkten geeicht sind.
2. Als Festpunkte werden die im folgenden angegebenen Zahlenwerte benutzt,

die für den auf Normaldruck $p = 760$ Torr bezogenen Druck nach beistehenden Formeln im Bereich 660 bis 860 Torr umgerechnet werden.

a) Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffs — 182,970°C

$$t_p = -182{,}970 + 9{,}530\left(\frac{p}{p_0} - 1\right) - 3{,}72\left(\frac{p}{p_0} - 1\right)^2 + 2{,}2\left(\frac{p}{p_0} - 1\right)^3$$

b) Eispunkt 0°

c) Siedepunkt des Wassers bei p_0 100°C

$$t_p = 100 + 28{,}012\left(\frac{p}{p_0} - 1\right) - 11{,}64\left(\frac{p}{p_0} - 1\right)^2 + 7{,}1\left(\frac{p}{p_0} - 1\right)^3$$

d) Schwefelsiedepunkt bei p_0 444,600°C

$$t_p = 444{,}600 + 69{,}010\left(\frac{p}{p_0} - 1\right) - 27{,}48\left(\frac{p}{p_0} - 1\right)^2 + 19{,}14\left(\frac{p}{p_0} - 1\right)^3$$

e) Silberschmelzpunkt bei p_0 960,8°C

f) Goldschmelzpunkt bei p_0 1063,0°C

3. Für die Interpolation wird die Temperaturskala in vier Teile zerlegt:

a) Zwischen dem Eispunkt und dem Erstarrungspunkt von Antimon (630,5°) wird die Temperatur aus dem Widerstand eines Platindrahtes (s. § 1.432) durch die Beziehung

$$R_t = R_0\,(1 + A \cdot t + B \cdot t^2)$$

festgelegt. Die Konstanten R_0, A und B dieser Formel werden aus Eichmessungen am Eis-, Wassersiede- und Schwefelsiedepunkt gewonnen.

b) Zwischen dem Sauerstoffpunkt und dem Eispunkt wird die Temperatur ebenfalls mit Hilfe eines Platin-Widerstandsthermometers gemessen, wobei die Interpolationsformel

$$R_t = R_0\,[1 + A \cdot t + B \cdot t^2 + C\,(t - 100) \cdot t^3]$$

gilt. Die Konstanten A und B werden wie in a), die Konstante C durch Eichung am Sauerstoffpunkt bestimmt. Der Widerstandsquotient

$$\frac{R_s - R_{O_2}}{R_{100} - R_0}$$

muß zwischen 6,143 und 6,144 liegen.

c) Zwischen dem Erstarrungspunkt von Antimon und dem Goldpunkt wird die Temperatur aus der EMK E eines Thermoelementes (s. § 1.3) mit Schenkeln aus Platin und Platin-Rhodium (90 Pt + 10 Rh) abgeleitet, dessen Kaltlötstelle in Eiswasser taucht. Die Interpolationsformel lautet:

$$E = a + b \cdot t + c \cdot t^2,$$

ihre Konstanten a, b und c werden durch Eichung am Antimon-, Silber- und Goldpunkt ermittelt.

Für den Platinschenkel muß das Widerstandsverhältnis $\frac{R_{100}}{R_0} > 1{,}391$ sein; außerdem müssen die Thermospannungen beim Gold-, Silber- und Antimonpunkt folgende Bedingungen erfüllen:

$$E_{\text{Au}} = 10300 \pm 50\,\mu\text{V}$$
$$E_{\text{Au}} - E_{\text{Ag}} = 1185 + 0{,}159\,(E_{\text{Au}} - 10310) \pm 3\,\mu\text{V}$$
$$E_{\text{Au}} - E_{\text{Sb}} = 4776 + 0{,}631\,(E_{\text{Au}} - 10310) \pm 5\,\mu\text{V}$$

d) Oberhalb des Goldpunktes wird die Temperatur aus dem für die Wellenlänge λ ermittelten Intensitätsverhältnis $\frac{I_t}{I_{\text{Au}}}$ der Strahlung eines schwarzen Körpers abgeleitet, dessen Temperatur $t°$ bzw. t_{Au} beträgt. Die gesuchte Temperatur wird mit Hilfe von Gleichung (1/36) berechnet, wobei $c_2 = 1{,}438$ cm · Grad gesetzt wird.

Für die praktische Thermometrie werden diese Vorschriften durch eine Reihe *sekundärer Fixpunkte* ergänzt, die in den §§ 1.94 und 1.95 zusammengestellt sind.

1.2 Ausdehnungsthermometer

1.21 *Allgemeines*

Das spezifische Volumen der meisten Stoffe vergrößert sich mit zunehmender Temperatur. Tritt innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches keine Phasenumwandlung auf, so ist z. B. die lineare Abmessung eines Festkörpers ein eindeutiges Maß und annähernd eine lineare Funktion der Temperatur. Die thermische Ausdehnung kann daher als thermometrische Eigenschaft im Sinne des § 1.12 benutzt werden. Bei Gasen und Flüssigkeiten tritt an Stelle der linearen Ausdehnung die Volumenzunahme mit wachsender Temperatur, der ebenfalls eindeutig eine bestimmte Temperatur zugeordnet werden kann. Thermometer, denen die thermische Ausdehnung eines Stoffes zugrunde liegt, nennt man *Ausdehnungsthermometer*; zu diesen zählen Gas-, Flüssigkeits- und Metallthermometer.

1.22 *Gasthermometer (512, 875)*

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß als Fundamentalinstrument für die Verwirklichung der thermodynamischen Skala in erster Linie das Helium- oder Wasserstoff-Gasthermometer verwendet wird. Entsprechend den Gleichungen (1/16) unterscheidet man zwischen dem Gasthermometer konstanten *Druckes*, bei dem die Temperatur aus dem Gasvolumen abgeleitet wird, und dem Gasthermometer konstanten *Volumens*, dessen Druck als Maß für die zu messende Temperatur benutzt wird. In beiden Ausführungen wird das Gas in ein Meßgefäß bekannten Volumens eingeschlossen, das durch eine dünne Kapillare mit einem Quecksilbermanometer verbunden ist. Als Füllgase dienen Helium, Wasserstoff und Stickstoff; letzteres ist besonders für die Messung höherer Temperaturen, bei denen die beiden anderen Gase bereits durch das Meßgefäß diffundieren, geeignet.

1.221 Gasthermometer konstanten Volumens

Dieses am häufigsten verwendete Gasthermometer besteht aus dem eigentlichen Meßgefäß von meist 20 bis 200 cm³ Inhalt und einem Quecksilbermanometer, dessen Meßbereich zwischen einigen Torr bis zu 2000 Torr schwanken kann. In Abb. 7 erkennt man in der vereinfachten Darstellung eines solchen Thermometers das mit dem Meßgas gefüllte Gefäß V und das zur Druckmessung dienende Manometer M, die durch eine dünne Kapillare K (meist aus Platin) verbunden sind. Das Hilfsgefäß L dient zur Füllung des Thermometers

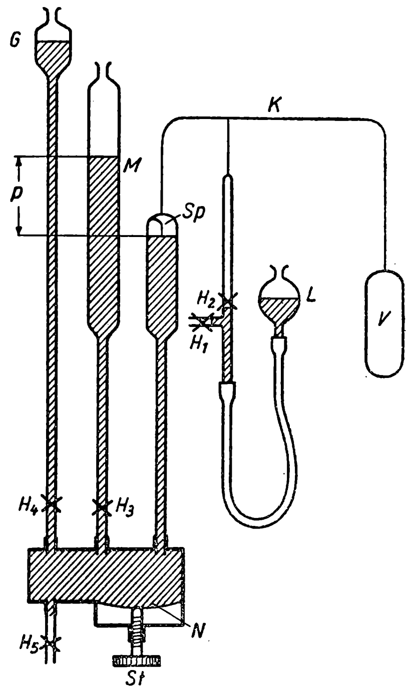


Abb. 7 Gasthermometer konstanten Volumens

mit dem Gas und wird soweit gesenkt, daß dieses durch die geöffneten Hähne H_1 und H_2 in das evakuierte Meßgefäß strömen kann. Vor dem Schließen von H_2 wird es soweit gehoben, daß die Quecksilberfüllung fast bis an die Kapillare reicht. Im rechten Manometerschenkel ist eine feste Marke in Form einer feinen Glasspitze Sp angebracht, mit der bekanntlich auf einige Hundertstel Torr genau der Quecksilbermeniskus eingestellt werden kann. Die Grobeinstellung wird durch Zufluß aus dem Vorratsgefäß G bei offenem Hahn H_4 oder durch Abfluß aus H_5 vorgenommen. Zur Feineinstellung dient eine Stellschraube St, mit der die dünne Stahlmembran N durchgebogen und damit das Volumen verändert werden kann. Um die Temperaturkorrektur der Quecksilbersäulen vornehmen zu können, sind in verschiedenen Höhen am Manometer Quecksilberthermometer angebracht. Als Strahlungsschutz dient ein Mantel aus Nickel-

blech, der mit Öffnungen für die Ablesung versehen ist. Über dem langen Schenkel des Manometers wird zweckmäßig ein Vakuum erzeugt, um von barometrischen Schwankungen unabhängig zu sein.

Eine besondere Ausführung eines Gasthermometers, das sowohl mit konstantem Volumen als auch mit konstantem Druck benutzt werden kann, wurde von HEUSE und OTTO (*404*) beschrieben.

Wie im § 1.61 näher ausgeführt wird, spielt das Helium-Gasthermometer bei der Messung sehr tiefer Temperaturen als Normalinstrument eine besondere Rolle. Da der Sättigungsdruck des Heliums bei 2° K etwa 20, bei 1° K nur noch 0,15 Torr beträgt, muß das Gasthermometer in diesem Temperaturbereich bei sehr geringen Fülldrucken arbeiten, um eine Kondensation zu verhindern. Damit scheidet für die Druckmessung auch das Quecksilbermanometer aus und wird durch das Hitzdrahtmanometer (s. Bd. I, § 7.22) mit einem sehr kleinen Meßvolumen von 0,5 bis 1 cm^3 ersetzt (*533*). Für weniger genaue Messungen z. B. an Verflüssigern kann zur Druckmessung ein Röhrenfedervakuummeter benutzt werden, dessen Skala unmittelbar in Temperaturgraden geeicht werden kann.

Um aus den Beobachtungen mit dem Gasthermometer die absolute Temperatur zu gewinnen, müssen neben der Berücksichtigung des nichtidealen Gasverhaltens (s. § 1.225) eine Reihe von Korrekturen angebracht werden. Diese beziehen sich auf die thermische Ausdehnung des Meßgefäßes, die elastische Volumenänderung bei verschiedenen Drücken und den Umstand, daß das Gas außerhalb des Meßgefäßes eine andere als die zu messende Temperatur einnimmt.

Bezeichnet man das Volumen der Kapillaren einschließlich des oberhalb des kurzen Manometerschenkels befindlichen Gasraums mit v_s (*schädlicher Raum*), dessen mittlere Temperatur mit t_s, den kubischen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Meßgefäßes mit γ und den elastischen Druckkoeffizienten mit k, so folgt aus Gleichung (1/17b)

$$t_v = \frac{1}{\beta}\left(\frac{p'}{p_0} - 1\right), \qquad (1/17\text{c})$$

wobei an Stelle von p der korrigierte Druck

$$p' = p\left(1 + \gamma t + kp + \frac{v_s}{V_0}\cdot\frac{1+\beta t}{1+\beta t_s}\right) \qquad (1/38)$$

einzusetzen ist. In dieser Beziehung tritt zwar die zu messende Temperatur t bereits auf; es genügt jedoch, für dieses Korrekturglied den Näherungswert aus Gleichung (1/17c) einzusetzen. Aus Gleichung (1/38) folgt für die Konstruktion und Werkstoffauswahl des Gasthermometers unmittelbar, daß der schädliche Raum möglichst klein sein soll und das Meßgefäß stabil zu konstruieren ist, was besonders bei hohen Temperaturen Schwierigkeiten bereitet. Das schädliche Volumen läßt sich im allgemeinen kaum unter 1 cm^3 verringern.

1.222 Gasthermometer konstanten Druckes

Beim Gasthermometer konstanten Druckes, das vereinfacht in Abb. 8 dargestellt ist, wird ein bestimmter Gasdruck p aufrechterhalten und die mit veränderlicher Temperatur entstehende Volumenänderung volumetrisch gemessen.

Zum Unterschied vom Gasthermometer konstanten Volumens ist außer dem Meßgefäß V ein Zusatzgefäß V_z über die Kapillare K angeschlossen, das über den Hahn H_2 mit Quecksilber gefüllt werden kann. Die Einstellung des konstanten Druckes am Manometer wird dadurch erleichtert, daß sowohl der kurze als auch der lange Manometerschenkel M innen mit feinen Glasspitzen ausgerüstet sind. Der konstante Gasdruck wird durch den Zufluß von Quecksilber bei geöffnetem Hahn H_1 eingestellt, wobei die Spitzen in beiden Schenkeln durch eine Feinstellvorrichtung in optischen Kontakt mit dem Quecksilbermeniskus gebracht werden. Durch Verändern des Zusatzvolumens V_z, das durch Kalibrieren oder Auswägen der eingebrachten Quecksilbermenge ausgemessen wird, läßt sich die Thermometerbedingung aufrechterhalten. Wird V_z vollkommen gefüllt, lassen sich auch Messungen bei konstantem Volumen durchführen.

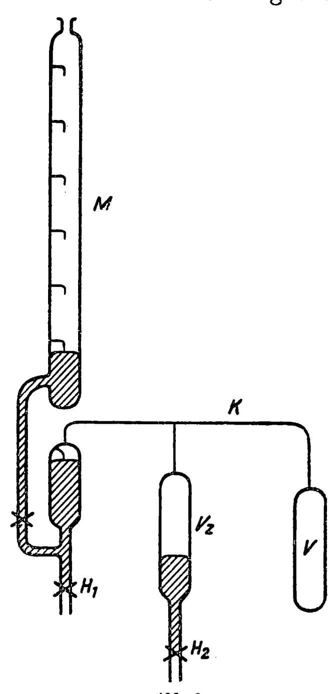


Abb. 8
Gasthermometer konstanten Druckes

Da das Zusatzgefäß V_z ein mit V vergleichbares Volumen aufweist, bringt man es zur Vermeidung größerer Meßfehler in ein Eisbad. Die gesuchte Temperatur ergibt sich aus Gleichung (1/17a) zu

$$t_p = \left(\frac{V}{V_0} - 1\right) \cdot \frac{1}{\alpha}, \qquad (1/17\text{d})$$

wobei sich $\frac{V}{V_0}$ aus

$$\frac{V}{V_0} = \left[V_0 + V_z' - V_z + (v_s' - v_s)\frac{T_0}{T_s}\right] \cdot \frac{1}{V_0(1 + \gamma t)} \qquad (1/39)$$

berechnet und V_0 das Volumen des Meßgefäßes am Eispunkt, V_z' und V_z das Zusatzvolumen bei der Temperatur t_p bzw. 0° C bedeuten. Die schädlichen Volumina v_s' und v_s beziehen sich ebenfalls auf diese Temperaturen. Die Korrektur für die elastische Deformation von V und V_z entfällt bei dieser Thermometerbauart, da sich der Innendruck während der Messung nicht ändert. Die Angabe der Temperatur T_s des schädlichen Raumes macht besonders bei der Messung hoher Temperaturen große Schwierigkeiten und läßt sich am besten experimentell mit Hilfe eines längs der Kapillaren angebrachten Röhrchens ermitteln, das selbst wieder ein Gasthermometer darstellt.

1.223 Gefäßmaterialien

Das Thermometergefäß wird bei Temperaturen zwischen — 273° und 500° C aus schwer schmelzbarem Glas mit geringer thermischer Nachwirkung, z. B. *Jenaer Glas 2954^{III}* oder *Rasotherm* hergestellt. Vor dem Füllen wird es durch

wiederholtes Erhitzen und Abkühlen bei gleichzeitigem Abpumpen thermisch gealtert.

Quarzglas ist bis 1000° C brauchbar und besitzt den Vorzug sehr kleiner thermischer Ausdehnung. Für Wasserstoff und Helium ist es allerdings bei höheren Temperaturen durchlässig. Beiderseits glasiertes *Porzellan* bewährt sich bis etwa 1100° C.

Bis 1600° C werden Gefäße aus Platinlegierungen, vor allem 10- bis 20%ige Iridium- oder Rhodiumlegierungen, bis 2000° C reine Iridiumgefäße in sauerstoffarmer Atmosphäre verwendet. Die Platinmetalle sind auch bei sehr hohen Temperaturen für Helium undurchlässig, so daß dieses Gas von den tiefsten bis zu den höchsten Temperaturen geeignet ist.

Zur Berücksichtigung der Gefäßausdehnung ist die Kenntnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten γ erforderlich, wie aus den Gleichungen (1/38) und (1/39) hervorgeht. Oberhalb des Eispunktes ist mit guter Näherung die lineare Beziehung $V_t = V_0 (1 + \gamma t)$ anwendbar; bei tiefen Temperaturen nimmt γ stetig ab und nähert sich am absoluten Nullpunkt dem Wert Null. Nur Quarzglas scheint nach Keesom (*511*) hiervon eine Ausnahme zu machen.

In der Tabelle 2 ist für einige wichtige Materialien der kubische Ausdehnungskoeffizient nach Henning (*394*) zusammengestellt.

Tabelle 2 Kubischer Ausdehnungskoeffizient $\gamma \cdot 10^3$ einiger Werkstoffe

Temp. °C	90 Pt — 10 Ir	80 Pt — 20 Rh	Quarzglas	Glas 2954^III	Glas 16^III
— 250	—	—	+ 0,228	— 2,79	— 3,66
— 200	—	—	+ 0,081	— 2,64	— 3,45
— 150	—	—	— 0,006	— 2,22	— 2,94
— 100	—	—	— 0,045	— 1,53	— 2,04
0	0	0	0	0	0
50	—	—	+ 0,066	+ 0,93	+ 1,20
100	+ 2,70	—	+ 0,153	+ 1,89	+ 2,43
200	5,46	—	+ 0,351	+ 3,84	+ 5,01
500	14,24	+ 14,5	+ 0,918	+ 10,03	+ 13,9
1000	30,45	31,3	+ 1,62	—	—
1500	48,3	50,03	—	—	—

Die elastische Dehnung spielt auch beim Gasthermometer konstanten Volumens nur eine geringe Rolle. Für übliche Abmessungen findet man eine relative Volumenzunahme von 0,5 bis $1 \cdot 10^{-7}$ pro Torr Druckdifferenz, die allerdings mit wachsender Temperatur zunehmen kann. Umgibt man das Meßgefäß mit einem zweiten Gefäß, in dem ungefähr der Meßdruck aufrechterhalten wird, so läßt sich nicht nur die elastische Dehnung vermeiden, sondern auch eine bleibende Formänderung der Metallgefäße verhindern.

1.224 Füllgase

Von den wichtigsten Thermometergasen *Helium*, *Wasserstoff* und *Stickstoff* kommt für sehr tiefe Temperaturen nur Helium in Betracht, während für die höchsten gasthermometrisch noch meßbaren Temperaturen Stickstoff vor-

gezogen wird. Obwohl Stickstoff aus zweiatomigen Molekülen besteht, sind selbst bei 1600° C und 300 Torr nur 10^{-6} der Moleküle dissoziiert. Wasserstoff ist nur in den Gläsern 59^{III} und 2954^{III} bis etwa 450° C brauchbar, in Quarzglas diffundiert er bereits merklich bei Zimmertemperatur.

Bei der Messung sehr tiefer Temperaturen mit dem Heliumthermometer ist nach KEESOM und SCHMIDT (*531*) die Adsorption des Gases an den Gefäßwänden erheblich. In einem Kugelgefäß von 2 cm Durchmesser werden bei 0,9° K und einem Gasdruck, der dem halben Sättigungsdruck bei dieser Temperatur entspricht, bereits 2,5% des Gases adsorbiert.

1.225 Reduktion der gasthermometrischen Temperatur auf die thermodynamische Skala (*539*)

Neben den durch thermische und elastische Volumenänderung des Meßgefäßes und dem schädlichen Raum hervorgerufenen Meßfehlern sind für genaue gasthermometrische Temperaturmessungen die Abweichungen vom Verhalten eines idealen Gases, das den Gleichungen (1/38) und (1/39) zugrunde liegt, zu berücksichtigen.

HEUSE und OTTO (*404, 405*) haben umfangreiche Messungen über Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten von Gasen ausgeführt, wobei sie ihre bei verschiedenen Drücken durchgeführten Untersuchungen auf den Druck Null extrapolierten. KEESOM und TUYN (*532*) leiteten für Helium, Wasserstoff und Stickstoff den Spannungskoeffizienten β auf diese Weise ab, der in Tabelle 3 für einen Anfangsdruck von 1000 Torr angegeben ist.

Tabelle 3

Gas	β ($p = 1000$ Torr)
Helium	$3{,}6607 \cdot 10^{-3}$
Wasserstoff....	3,6622
Stickstoff	3,6742

Die Benutzung sehr kleiner Fülldrücke im Gasthermometer erlaubt zwar die Anwendung der idealen Gasgleichung, setzt aber auch die sehr genaue Messung kleiner Druckdifferenzen voraus. Bei höheren Fülldrücken hängen Spannungs- und Druckkoeffizient vom Druck ab, wie aus der Tabelle 4 hervorgeht. Für nicht zu hohe Drücke kann die Gasgleichung in der Form

$$pv = RT + p\varkappa_t \tag{1/40}$$

angesetzt werden, wobei $\varkappa_t = \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_T$ die Neigung der Isothermen $p \cdot v$ gegen die p-Achse bedeutet. HOLBORN und OTTO (*426*) haben den Neigungsfaktor $\varkappa$ für einige Gase in einem großen Temperaturbereich untersucht. In Tabelle 4

sind für Wasserstoff die Werte $\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{p\varkappa}{RT}$ zwischen 0 und 100 at bzw. — 150 und 200° C aus diesen Messungen zusammengestellt.

Tabelle 4 Isothermen von Wasserstoff

p \ t	— 150	— 100	— 50	0	50	100	200
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	1,0032	1,0064	1,0064	1,0061	1,0055	1,0049	1,0039
20	1,0073	1,0130	1,0130	1,0122	1,0111	1,0098	1,0078
30	1,0122	1,0199	1,0197	1,0183	1,0166	1,0148	1,0118
50	1,0245	1,0345	1,0334	1,0307	1,0277	1,0246	1,0196
70	1,0402	1,0511	1,0476	1,0433	1,0388	1,0345	1,0274
100	1,0699	1,0756	1,0697	1,0625	1,0554	1,0492	1,0392

*Tabelle 5 Korrektionen gasthermometrisch gemessener Temperaturen auf die thermodynamische Skala**

t	Thermometer konstanten Druckes $t - t_p$			Thermometer konstanten Volumens $t - t_v$		
°C	He	H_2	N_2	He	H_2	N_2
— 258	+ 0,411	—	—	+ 0,042	—	—
— 250	+ 0,200	+ 2,21	—	+ 0,035	+ 0,113	—
— 200	+ 0,035	+ 0,39	—	+ 0,022	+ 0,052	—
— 183	+ 0,024	+ 0,270	+ 2,45	+ 0,019	+ 0,044	+ 0,287
— 150	+ 0,013	+ 0,141	+ 1,16	+ 0,013	+ 0,032	+ 0,141
— 100	+ 0,007	+ 0,080	+ 0,60	+ 0,007	+ 0,017	+ 0,052
— 50	+ 0,001	+ 0,015	+ 0,111	+ 0,003	+ 0,006	+ 0,016
0	0	0	0	0	0	0
50	0,000	— 0,004	— 0,024	— 0,001	— 0,002	— 0,004
100	0	0	0	0	0	0
150	+ 0,001	+ 0,008	+ 0,056	+ 0,003	+ 0,006	+ 0,011
200	+ 0,002	+ 0,019	+ 0,13	+ 0,007	+ 0,016	+ 0,027
300	+ 0,004	(+ 0,048)	+ 0,32	+ 0,021	(+ 0,049)	+ 0,077
400	+ 0,007	(+ 0,082)	+ 0,55	+ 0,043	(+ 0,10)	+ 0,14
445	(+ 0,009)	(+ 0,10)	(+ 0,66)	(+ 0,054)	(+ 0,12)	+ 0,17
960	(+ 0,027)	(+ 0,31)	(+ 2,03)	(+ 0,30)	(+ 0,70)	+ 0,92
1063	(+ 0,031)	(+ 0,35)	(+ 2,32)	(+ 0,36)	(+ 0,83)	+ 1,08

* Die eingeklammerten Zahlenwerte sind extrapoliert.

Im Gebiet kleiner Drücke läßt sich $\varkappa_t$ durch die Beziehung

$$\varkappa_t = a + b \cdot T + \frac{c}{T} + \frac{e}{T^3}$$

darstellen, deren Konstanten aus den Meßwerten berechnet werden (*498*). In (*172*) sind eine Reihe empirischer Beziehungen zur Berechnung der thermodynamischen Temperatur aus der gasthermometrisch gemessenen für eine Anzahl

von Gasen angegeben. ROEBUCK und MURRELL (*786*) leiteten neue Korrektionen für das Gasthermometer aus Messungen des JOULE-THOMSON-Effektes ab, die auf die Beziehung (1/27b) zurückgehen.

Auf Grund dieser Meßergebnisse lassen sich für die beiden Arten von Gasthermometern die Korrekturen $t - t_p$ bzw. $t - t_v$ zahlenmäßig auswerten, wenn t die wahre, thermodynamische Temperatur bedeutet und t_p bzw. t_v die am Gasthermometer konstanten Druckes bzw. konstanten Volumens abgelesenen, bereits korrigierten Temperaturwerte sind. In Tabelle 5 sind für *Helium, Wasserstoff* und *Stickstoff* die Korrekturen für einen Anfangsdruck von 1000 Torr zwischen —258 und +1063° C zusammengestellt.

1.226 Differential-Gasthermometer

Das Gasthermometer konstanten Volumens eignet sich besonders bei tiefen Temperaturen auch zur Messung von Temperaturdifferenzen und erfordert lediglich die Beobachtung eines Druckunterschiedes. Ein von CATH und KAMERLINGH ONNES (*135*) angegebenes Differentialgasthermometer besteht aus zwei gleichartigen Meßgefäßen, die durch sehr dünne Stahlkapillaren mit den kurzen Schenkeln eines Doppelmanometers verbunden sind. Die Einstellung auf konstantes Volumen erfolgt in bekannter Weise mit Hilfe von Stahlspitzen, die in Kontakt mit den Quecksilbermenisken gebracht werden. Einer der kurzen Schenkel ist durch eine Glasspirale mit dem anderen verbunden und kann mit Hilfe einer Mikrometerschraube beim Auftreten einer Temperaturdifferenz in den Meßgefäßen genau meßbar gehoben oder gesenkt werden, bis beide Menisken von den Spitzen berührt werden.

Dieses Thermometer wird vielfach zur Messung der thermischen Leitfähigkeit von Metallen bei sehr tiefen Temperaturen angewandt (s. § 5).

1.227 Absolute Temperatur des Eispunktes

Nach Gleichung (1/15) ist der mittlere Druckkoeffizient zwischen 0 und 100° C durch die Beziehung

$$\beta = \frac{p_{100} - p_0}{100 \cdot p_0} = \frac{p_{100} V_{100} - p_0 V_0}{100\, p_0 V_0} \quad (V_{100} = V_0) \qquad (1/15a)$$

definiert, die mit dem Gasthermometer konstanten Volumens geprüft werden kann. Das Gasthermometer konstanten Druckes gestattet, den mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α

$$\alpha = \frac{V_{100} - V_0}{100 \cdot V_0} = \frac{p_{100} V_{100} - V_0 p_0}{100\, p_0 V_0} = \frac{\varrho_0 - \varrho_{100}}{\varrho_0} \quad (p_{100} = p_0) \qquad (1/14a)$$

zu bestimmen; ϱ_{100} und ϱ_0 sind die Gasdichten bei 100 bzw. 0°. Aus der allgemeinen thermodynamischen Theorie der realen Gase folgt, daß für ein beliebiges Gas

$$\lim_{p_0 \to 0} \alpha = \lim_{p_0 \to 0} \beta = \frac{1}{T_0}, \qquad (1/41)$$

worin T_0 die thermodynamische Temperatur des Eispunktes ist. Im Vorhergehenden ist bereits gezeigt worden, wie man aus gasthermometrischen Beobachtungen die beiden Koeffizienten α und β bestimmen kann. Von BEATTIE (*45*) ist eine Zusammenstellung veröffentlicht, in der die verschiedenen Verfahren der thermodynamischen Bestimmung des Eispunktes angegeben werden. Als wahrscheinlichster Wert, der dem von ROEBUCK (*783*) mit Hilfe des JOULE-THOMSON-Effektes von Luft, Stickstoff, Argon und Helium berechneten vollkommen entspricht, nimmt man heute

$$T_0 = 273{,}165 \pm 0{,}015^\circ\,\mathrm{K}$$

an.

1.23 *Flüssigkeitsthermometer* (*125, 355, 403*)

1.231 Allgemeines

Das Flüssigkeitsthermometer, speziell in der Form des Quecksilberthermometers, ist ein Präzisionsinstrument, das seine höchste Entwicklungsstufe vor etwa 50 Jahren erreicht hat; es wird hinsichtlich seiner Genauigkeit jedoch heute von elektrischen Methoden übertroffen. Der Einführung von „*Standard-Thermometern*“ lag der Gedanke zugrunde, ein fundamental bestimmbares und in sich kalibrierbares Meßgerät zu besitzen, das durch den Anschluß an den Eis- und Wassersiedepunkt eine mit der Internationalen Temperaturskala vergleichbare Gradeinteilung liefert. Die Verwirklichung dieses Verfahrens macht es notwendig, eine Reihe von Korrekturen zu berücksichtigen, die das Arbeiten mit den Flüssigkeitsthermometern umständlich und zeitraubend gestalten.

Obwohl heute für höchste Genauigkeitsansprüche Flüssigkeitsthermometer nicht mehr verwendet werden, sind diese wegen ihrer geringen Kosten, einfachen Ablesbarkeit und ihres großen Meßbereichs in einem Temperaturbereich von -190° bis 500° C weit verbreitet. Diese Gebrauchsgrenzen werden für tiefe Temperaturen durch die Art der verwendeten Flüssigkeit, für die obere Meßgrenze durch den Erweichungspunkt des Glases bestimmt.

1.232 Bauarten und Theorie

Das Flüssigkeitsthermometer beruht auf der relativen Wärmeausdehnung einer Flüssigkeit in einem Glasgefäß, an das eine Kapillare für die Ablesung angesetzt ist. Man unterscheidet Einschluß- und Stabthermometer. Das *Einschlußthermometer*, das in Abb. 9 dargestellt ist, besteht aus einem vollkommen mit der Thermometerflüssigkeit gefüllten Gefäß V, an das die Kapillare K aus der gleichen Glassorte angeschmolzen ist. Neben oder hinter der Kapillaren ist eine Skala Sk aus Milchglas oder Metall angebracht, die am unteren Ende fest mit dem Gefäß V verbunden sein muß, damit sie sich ungehindert ausdehnen kann. Diese Bauart wird nur bis zu Temperaturen von 400° C verwendet, da die dünnwandige Kapillare den bei höheren Temperaturen erforderlichen Gasdrücken über dem Flüssigkeitsfaden nicht standhält.

Das fast ausschließlich für wissenschaftliche Messungen verwendete *Stabthermometer* (Abb. 10) besitzt eine dickwandige Kapillare K, auf der zugleich die Skala eingeätzt ist.

Die Kapillaren werden oft als Zylinderlinsen hergestellt, um ein verbreitertes scharfes Bild des Flüssigkeitsfadens zu erhalten, das jedoch an einen bestimmten Blickwinkel gebunden ist. (Spezielle Bauformen siehe § 1.235.)

Bei der *Theorie* der Flüssigkeitsthermometer geht man davon aus, daß die Flüssigkeitsmasse für jede Temperatur dieselbe sein muß. Man bezeichnet die Dichte der Thermometerflüssigkeit bei der Temperatur t mit ϱ_t, das Volumen

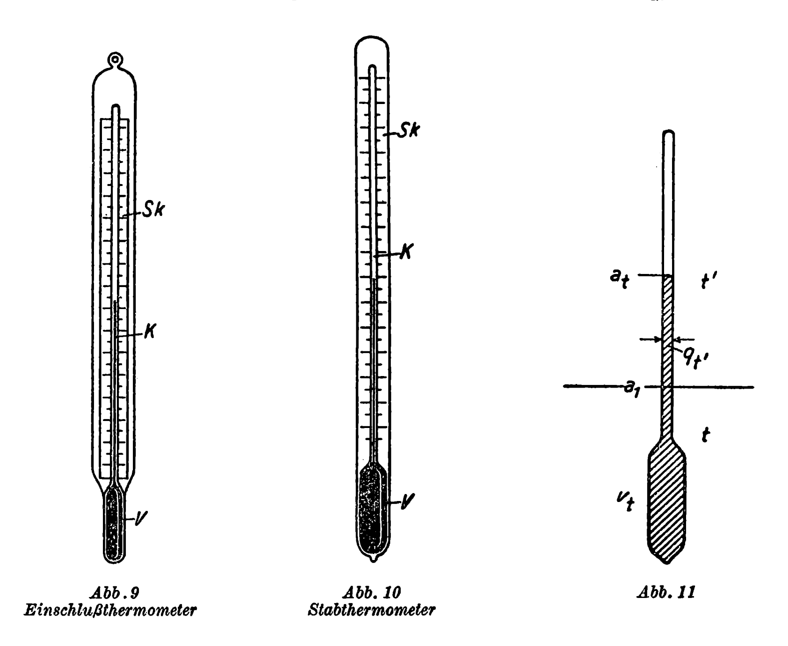


Abb. 9 *Einschlußthermometer*

Abb. 10 *Stabthermometer*

Abb. 11

im Thermometergefäß einschließlich des ebenfalls auf t befindlichen Teiles der Kapillaren mit V_t und mit a_1 die Marke auf der Kapillaren, bei der V_t endet (Abb. 11). Der Flüssigkeitsmeniskus befinde sich bei der Marke a_t entsprechend einer Temperatur des herausragenden Fadens von t'. Nennt man ferner den dieser Temperatur entsprechenden Kapillarquerschnitt q_t, so gilt die Massenbeziehung

$$M = \varrho_t \cdot V_t + \int_{a_1}^{a_t} \varrho_{t'} \cdot q_{t'} \cdot da\,. \tag{1/42}$$

Ist die Temperatur des herausragenden Fadens überall dieselbe, so vereinfacht sich Gleichung (1/42) zu

$$M = \varrho_t \cdot V_t + \varrho_{t'} \cdot (a_t - a_1) \cdot q_{t'} = \varrho_0 \cdot V_0 + \varrho_{t'} \cdot (a_0 - a_1)\, q_{t'}\,, \tag{1/43}$$

wenn mit den Indizes 0 die entsprechenden Werte für eine Messung am Eispunkt bezeichnet sind. Nimmt man zunächst an, daß $t = t'$ sei, so ergibt sich

aus (1/43)

$$a_t - a_0 = \frac{1 - \frac{\varrho_t V_t}{\varrho_0 V_0}}{\frac{\varrho_t V_t}{\varrho_0 V_0}} \cdot \frac{M}{\varrho_0 q_0} = \frac{1 - \Phi_t}{\Phi_t} \cdot \frac{M}{\varrho_0 q_0}, \tag{1/44}$$

wenn man den Quotienten

$$\frac{\varrho_t \cdot V_t}{\varrho_0 \cdot V_0} \approx \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} = \Phi_t \tag{1/45}$$

setzt. Die Größe β ist die Volumenausdehnung des Thermometergefäßes, α die der Flüssigkeit, wenn man angenähert einen linearen Zusammenhang dieser Größen mit der Temperatur zugrunde legt. Für eine zweite Messung nach (1/44) mit $t = 100°$ C und Vergleich mit (1/42) ergibt sich dann

$$\frac{a_t - a_0}{a_{100} - a_0} = \frac{1 + \Phi_t}{1 + \Phi_{100}} \cdot \frac{\Phi_t}{\Phi_{100}}, \tag{1/46}$$

woraus der zu jeder Temperatur gehörende Skalenstrich a_t errechnet werden kann, sofern die Skalenwerte a_0 und a_{100} experimentell ermittelt wurden.

Das Verhältnis $\frac{\varrho_0}{\varrho_t}$ in Gleichung (1/45) ist nach Scheel und Heuse für Quecksilber zwischen 0 und 100° C darstellbar durch

$$\frac{\varrho_0}{\varrho_t} = 1 + 1{,}8182 \cdot 10^{-4}\, t + 0{,}78 \cdot 10^{-8}\, t^2 .$$

Ergänzende Werte für höhere Temperaturen sind von Hoffmann und Meissner (*417*) bestimmt worden.

Für die Gefäßausdehnung $\frac{V_t}{V_0}$ für Jenaer Glas 16^{III} gilt in einem Temperaturbereich von 20 bis 500° C:

$$\frac{V_t}{V_0} = 1 + 0{,}2334 \cdot 10^{-4}\, t + 0{,}906 \cdot 10^{-8}\, t^2 .$$

Mit diesen Werten erhält man somit für ein Quecksilberthermometer in Jenaer Glas 16^{III} bei Vernachlässigung der höheren Potenzen in t

$$\Phi_t = \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} = 1 + (\beta - \alpha) t = 1 - 1{,}5848 \cdot 10^{-4}\, t + 3{,}012 \cdot 10^{-8}\, t^2 ,$$

woraus sich $\Phi_{50} = 0{,}99215$ und $\Phi_{100} = 0{,}98445$ errechnet. Aus diesen Werten folgt nach Gleichung (1/46)

$$\frac{a_{50} - a_0}{a_{100} - a_0} = \frac{1 + \Phi_{50}}{1 + \Phi_{100}} \cdot \frac{\Phi_{50}}{\Phi_{100}} = 0{,}50094;$$

d.h., bei einer gleichmäßigen Skalenteilung zwischen 0 und 100° zeigt der Quecksilberfaden am 50. Teilstrich eine um 0,094° zu hohe Temperatur an.

An Stelle von Quecksilber, das von — 38,87°C (Schmelzpunkt) bis 625°C verwendet wird, wobei oberhalb von 250°C der freie Kapillarenraum mit Stickstoff von hohem Druck gefüllt wird, um Blasenbildung und Kondensation zu vermeiden, werden verschiedene organische Flüssigkeiten verwendet. Da diese das Glas benetzen, muß der freie Kapillarraum stets mit Gas gefüllt sein, um ein Abreißen des Fadens zu vermeiden. Es werden hauptsächlich verwendet:

Pentan	von — 200 bis + 20°C	$\alpha = 15{,}89 \cdot 10^{-4}$ bei 15°C
Aethylalkohol	von — 110 bis + 50°C	$\alpha = 11{,}01 \cdot 10^{-4}$ bei 15°C
Toluol	von — 70 bis + 100°C	$\alpha = 10{,}8 \cdot 10^{-4}$ (0–25°)
		$11{,}2 \cdot 10^{-4}$ (25–50°)
		$11{,}8 \cdot 10^{-4}$ (50–70°).

Wegen der schlechteren Wärmeleitfähigkeit dieser Flüssigkeiten ist die Einstellgeschwindigkeit dieser Thermometer geringer als beim Quecksilberthermometer; sie sind infolge der größeren Werte von α empfindlicher, besitzen aber eine ungleichmäßige Skalenteilung.

Pentanthermometer, deren Skala zwischen 0 und — 78,5°C (feste Kohlensäure) linear geteilt wird, zeigen bei — 190°C (flüssiger Luft) eine um 20° zu hohe Temperatur an, wenn man die Teilung extrapoliert.

Mit Quecksilber-Thallium (8,5% Tl) gefüllte Thermometer sind bis — 60°C verwendbar (*674*).

In Tabelle 6 ist für Quarzglas (das für hohe Temperaturen verwendet wird) und die Jenaer Gläser 16^{III} und 2954^{III} die kubische Ausdehnung $\frac{V_t}{V_0}$ zwischen — 250 und 1000°C zusammengestellt.

Tabelle 6

t °C	Quarzglas $\beta \cdot 10^4$	Jenaer Glas 16^{III}	Jenaer Glas 2954^{III}
— 250	+ 2,28	— 36,6	— 27,9
— 200	+ 0,81	— 34,8	— 26,1
— 150	— 0,06	— 29,4	— 21,6
— 100	— 0,45	— 21,0	— 15,6
— 50	— 0,39	— 10,8	— 8,1
0	0,00	0,00	0
50	+ 0,66	+ 11,7	+ 6,3
100	+ 1,53	+ 24,3	+ 18,9
200	+ 3,51	+ 50,1	+ 38,4
300	+ 5,64	+ 78,0	+ 59,1
400	+ 7,62	+107,7	+ 80,7
500	+ 9,18	+138,9	+102,9
600	+10,8	—	—
800	+13,5	—	—
1000	+16,2	—	—

1.233 Thermometer-Korrekturen

Bei der Ableitung der Beziehung (1/46) wurde angenommen, daß das ganze Thermometer dieselbe Temperatur besitzt, was meist nicht eingehalten werden kann. Die Berücksichtigung der Tatsache, daß der aus der Meßtemperatur herausragende Faden eine andere Temperatur besitzt und daher zu einer fehlerhaften Anzeige führt, wird *Fadenkorrektur* genannt.

In Abb. 12 ist ein Thermometer dargestellt, dessen Gefäß die zu messende Temperatur t besitzt, dessen Faden jedoch eine Temperatur t' anzeigt, da er eine von t verschiedene Temperatur τ aufweist. Für den Unterschied der gemessenen Temperatur t' und der wahren Temperatur t erhält man die in Skalenteilen ausgedrückte Beziehung

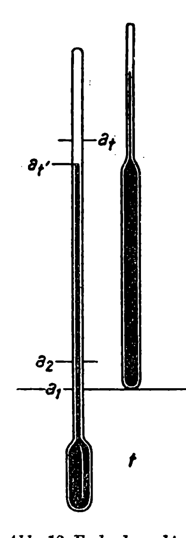


Abb. 12 Fadenkorrektur

$$a_t - a_{t'} = \int_{a_2}^{a_t} \left(\frac{\Phi_\tau}{\Phi_t} - 1 \right) da \,. \qquad (1/47)$$

Ersetzt man die veränderliche Temperatur τ des herausragenden Quecksilberfadens durch den Mittelwert τ_m und setzt für $\Phi_t = 1 - (\alpha - \beta)\, t$ ein, so erhält man annähernd

$$a_t - a_{t'} = (\alpha - \beta) \cdot (t' - \tau_m) \cdot (a_{t'} - a_2) \,. \qquad (1/48)$$

Die am Skalenteil $a_{t'}$ abgelesene Temperatur ist nach dieser Beziehung um den Betrag $a_t - a_{t'}$ zu berichtigen, wenn der Quecksilberfaden $a_t - a_2$ Gradteile über a_2 herausragt und eine mittlere Temperatur τ_m besitzt.

Der Faktor $\alpha - \beta$ in Gleichung (1/48) beträgt für Quecksilber in Jenaer Glas 16^{III} 0,000158, in Jenaer Glas 2954^{III} 0,000163 und in Quarzglas 0,000180. Für Toluol und Pentan ist ein viel höherer Wert 0,0008 anzunehmen.

Die mittlere Fadentemperatur τ_m wird im allgemeinen mit dem *Mahlkeschen Fadenthermometer* gemessen, das ein langes zylindrisches Gefäß (Abb. 12) besitzt. Die Gefäßlänge muß so groß sein, daß das obere Ende in die Höhe der Quecksilberkuppe des Hauptthermometers und das untere Ende in den Raum mit der homogenen Temperatur t gebracht werden kann. Der Fehler, der sich aus dem herausragenden Faden des Fadenthermometers ergibt, läßt sich ausgleichen, wenn man dessen unteres Gefäßende etwas tiefer als bis a_2 eintaucht.

Glasthermometer zeigen bleibende Nullpunktsänderungen, die bei Jenaer Glas 0,01 bis 0,04°C pro Jahr betragen. Diese als *säkulares Aufrücken des Nullpunktes* bezeichnete Erscheinung hat ihren Grund in einer nach der Herstellung noch anhaltenden Volumenkontraktion, die man *thermische Nachwirkung* nennt. Durch künstliches Altern, d. h. Erhitzen auf 450 bis 500°C und sechsstündiges Abkühlen bis auf eine um etwa 30°C geringere Temperatur kann man bei guten Gläsern die Nullpunktsänderung fast vollkommen verhindern (*403*).

Eine wesentlich größere Rolle spielt nach jedem Erhitzen des Thermometers eine Erniedrigung des Nullpunktes, die bei gewöhnlichen Thermometergläsern 0,2 bis 0,6°C erreichen kann. Diese als *Nullpunktsdepression* bekannte Erscheinung ist ebenfalls eine Folge der thermischen Nachwirkung des Glases und er-

niedrigt alle Temperaturangaben um diesen Wert, der erst nach 12 bis 24 Stunden verschwindet. Gläser, die Natrium- und Kalium-Silikat in etwa gleicher Menge enthalten, zeigen besonders hohe Depressionen. Ist nur eines dieser Silikate enthalten, werden diese Gläser fast nachwirkungsfrei. In der nachstehenden Tabelle 7 ist für einige Thermometergläser die Eispunktsdepression nach Erwärmen auf 100° C angegeben.

Tabelle 7 Eispunktsdepression nach Erwärmen auf 100° C

Glas	Depression
Jenaer Normalglas 16III	0,04°
Jenaer Borsilikatglas 59III	0,03
Jenaer Glas 2954III	0,03
Jenaer Supremaxglas 1565III	0,01
Verbrennungsröhrenglas	0,03
Thüringer GGF-Glas	0,04

1.234 Spezielle Formen des Flüssigkeitsthermometers

Für die Messung sehr kleiner Temperaturdifferenzen, z. B. in der Kalorimetrie (§ 3), werden Einstellthermometer verwendet, von denen das *Beckmann-Thermometer* das bekannteste ist. Es besteht, wie in Abb. 13 gezeigt ist, aus einem relativ großen Quecksilbergefäß V aus Jenaer Glas 16III und einer sehr feinen Kapillaren K von etwa 25 cm Länge, die nur 5 Celsiusgraden entspricht. Um das Beckmann-Thermometer in einem größeren Temperaturbereich von meist — 10 bis + 50° C verwenden zu können, kann man am oberen Ende der Kapillaren einen Teil des Quecksilbers in ein kleines Hilfsgefäß G ausfließen lassen. Mit Hilfe einer an G angebrachten Skala S_2 läßt sich annähernd die Quecksilbermenge ablesen, die abgetrennt werden muß, um eine bestimmte Einstelltemperatur zu erhalten. Die in Hundertstel geteilte Hauptskala S_1 umfaßt meist 5° und gestattet die Tausendstel noch zu schätzen.

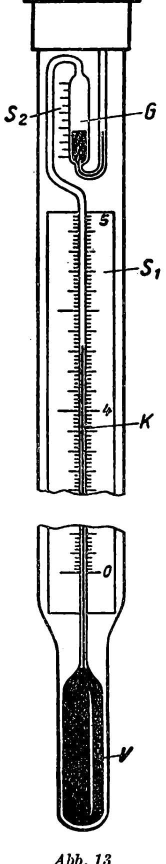


Abb. 13 Beckmann-Thermometer

Nach dem Abtrennen einer a Gradäquivalenten entsprechenden Quecksilbermenge verringert sich die im Gefäß V befindliche Quecksilbermasse auf

$$M_0' = M_0 \left[1 - \frac{a}{100}(1 - \Phi_{100})\right] = M_0 \left(1 - \frac{a}{6432}\right)$$

für Jenaer Glas 16III. Entsprechend der Beziehung (1/44) ist die einer bestimmten Temperaturdifferenz entsprechende Verschiebung des Quecksilberfadens der im Gefäß befindlichen Masse M_0' proportional. Werden also a Grade abgetrennt, so entspricht die auf der Skala mit 1° angegebene Fadenlänge tatsächlich einer Temperaturdifferenz von $(1 + 0{,}000156\, a)°$. Diese Angaben beziehen sich auf den Fall, daß sich das Thermometer vollständig auf der zu messenden Temperatur befindet und die Kapillare konstanten Querschnitt besitzt.

Thermometer für tiefe Temperaturen. An Stelle des Quecksilbers, das bei — 38,8°C erstarrt, kann nach MOSER (*674*) die eutektische Mischung von Quecksilber mit 8,5% Thallium verwendet werden, die bei – 60°C erstarrt. Die Ausdehnung dieser Legierung unterscheidet sich nur sehr wenig von der des reinen Quecksilbers. Bis zu — 110°C wird häufig reiner Äthylalkohol als Thermometerflüssigkeit verwendet. *Toluol* ist bis — 70°C brauchbar, erfordert aber im Vergleich zu Alkohol größere Korrekturen. Bis zur Temperatur der flüssigen Luft (— 190°C) ist *Petroläther* oder noch besser technisch reines *Pentan* geeignet, dessen Siedepunkt bei etwa 30°C liegt. Beim Gebrauch empfiehlt es sich, das Thermometergefäß rasch einzutauchen, um die Bildung von Kristallisationskeimen zu unterbinden.

Kontaktthermometer. Zur Betätigung von Temperaturregeleinrichtungen (§ 1.85) kann man im einfachsten Fall das Quecksilberthermometer mit zwei Platinkontakten versehen, die in das Gefäß bzw. in die Kapillare eingeschmolzen werden. Diese Einrichtung eignet sich natürlich nur für eine bestimmte Festtemperatur. Bei den sogenannten „Statex-Kontaktthermometern“ läßt sich mit Hilfe einer in dem erweiterten Oberteil der Kapillare beweglich angeordneten, dünnen Spindel ein Platindraht von außen magnetisch bei einer beliebigen Temperatur mit dem Meniskus in Kontakt bringen. Die Schaltleistung beträgt einige Watt und reicht oft zur unmittelbaren Betätigung der Regelanordnung aus (s. Abb. 93).

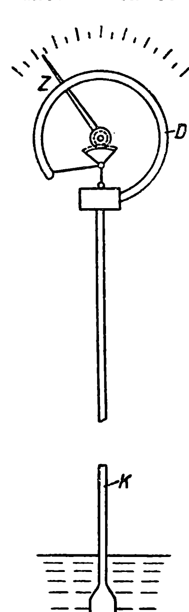


Abb. 14 Flüssigkeitsfederthermometer

1.24 *Flüssigkeits-Federthermometer*

Die für physikalische Messungen nur selten verwandten Flüssigkeits-Federthermometer (Abb. 14) bestehen aus einem Temperaturfühlergefäß V_F, dem Druckmeßgerät D, meist einem Röhrenfedermanometer, und einer sehr dünnen Verbindungsleitung K. Als Meßgröße dient der bei der Ausdehnung der Füllflüssigkeit auftretende Flüssigkeitsdruck. Bezeichnet man mit V das gesamte Flüssigkeitsvolumen, mit V_F den Inhalt des Temperaturfühlers, so ergibt sich ein Flüssigkeitsdruck

$$p = \frac{1}{k} \frac{V_F}{V} (\beta - 3\alpha) \cdot (t - t_0). \qquad (1/49)$$

Darin bedeuten k die Kompressibilität, β den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit, α den Ausdehnungskoeffizienten des Gefäßmaterials und $t - t_0$ die zu messende Temperaturdifferenz. Um die Fehler durch Temperaturänderungen des Druckmeßgerätes und der Verbindungskapillaren klein zu halten, soll ihr Inhalt gegenüber V_F klein sein. Bei den mit Quecksilber gefüllten Thermometern ist das Fühlergefäß V_F aus Stahl hergestellt; die Stahlkapillare K besitzt eine Bohrung von 0,08 bis 0,3 mm und ist zum Schutze gegen Beschädigung von einer Kupferspirale umgeben. Zur Vermeidung von Dampf-

blasen in der Leitung stehen Quecksilberthermometer unter einem Druck von 100 bis 150 at; bei organischen Flüssigkeiten liegt der Druck zwischen 5 und 30 at. Das Druckanzeigegerät D besteht meist aus einem BOURDON-Rohr, dessen Auslenkung durch ein Zahnsegment auf den Zeiger Z übertragen wird. Alle Teile müssen sorgfältig gealtert sein, um Nullpunktswanderungen zu vermeiden. Die durch Temperaturänderung des herausragenden Fadens (der Kapillaren und des Anzeigegerätes) entstehenden Meßfehler lassen sich durch selbsttätige Kompensation ausschalten.

Infolge der großen Anzeigekräfte und des großen Übertragungsweges (bis zu 50 m) eignen sich diese Thermometer für Überwachungszwecke, Regel- und Registrieranordnungen; jedoch ist die erreichbare Meßgenauigkeit wesentlich geringer als die des Flüssigkeitsthermometers und der elektrischen Verfahren.

1.25 *Dampfdruck-Thermometer* (*392*)

Beim *Dampfdruck-* oder *Tensions-Thermometer* wird die Temperatur aus dem Sättigungsdruck einer Flüssigkeit bestimmt, die auf die zu messende Temperatur gebracht wird.

Für wissenschaftliche Zwecke wird der Druck mit Hilfe eines Quecksilbermanometers bestimmt und nicht über 1 at gewählt. Um eine Kondensation der Meßflüssigkeit außerhalb des Meßgefäßes zu vermeiden, werden im allgemeinen diese Thermometer nur für Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur verwendet. Sie haben dabei gegenüber den Gasthermometern den Vorzug großer Empfindlichkeit: für *Sauerstoff* ändert sich der Sättigungsdruck in der Nähe des normalen Siedepunktes ($t = -183°$) um etwa 80 Torr/°C, für *Wasserstoff* (— 253°) um 200 Torr/°C. Sollen Temperaturen mit Flüssigkeiten gemessen werden, deren normaler Siedepunkt oberhalb der Zimmertemperatur liegt, so muß durch zusätzliche Heizung des Druckmeßgerätes die Kondensation vermieden werden.

Der Zusammenhang zwischen Sättigungsdruck p und Temperatur T läßt sich mit guter Näherung für Drücke unterhalb von 1 at aus der *CLAPEYRON-CLAUSIUSschen Gleichung*

$$r = T\,(v' - v)\,\frac{dp}{dT} \tag{1/50}$$

ableiten und ergibt nach Integration und Einführen der molaren Verdampfungswärme r_0 und für die Differenz der Mol-Volumina von Dampf und Flüssigkeit $v' - v = \frac{\mathrm{R}T}{p}\left(1 - \frac{p}{p_k}\right)$ die Beziehung

$$\ln p = -\frac{r_0}{\mathrm{R}T} + \frac{a}{\mathrm{R}}\ln T - \frac{b}{\mathrm{R}}\,T + k. \tag{1/51}$$

Darin sind a, b und k Konstanten, die für einen engen Temperaturbereich Null gesetzt werden können, was zur KIRCHHOFF-RANKINEschen Gleichung

$$\log p = A - \frac{B}{T} \tag{1/52}$$

führt. Mit $B = \frac{T'}{C}$, worin T' die Siedetemperatur bei Normaldruck ist, erhält man in der Nähe des Siedepunktes die einfache Beziehung

$$\frac{dT}{dp} = 5{,}714 \cdot 10^{-4} C \cdot T' \ {}^\circ\text{C/Torr}. \qquad (1/53)$$

In Tabelle 8 sind für eine Reihe von Flüssigkeiten die Dampfdrücke bis etwa 1 at zusammengestellt.

Tabelle 8 Sättigungsdruck und Temperatur kondensierter Gase

He		H_2		N_2		O_2		NH_3		SO_2	
T °K	p Torr	T °K	p Torr	T °K	p Torr	t °K	p Torr	t °K	p Torr	t °K	p Torr
0,8	0,011	13,96	54,1	64	110,4	−207	22,61	−77	48,0	−46	112,3
1,2	0,66	14	55,4	66	155,7	−204	40,50	−74	60,7	−42	143,9
1,6	5,63	15	95,4	68	214,8	−202	58,02	−70	82,2	−38	182,6
2,0	23,4	16	154,3	70	290,4	−200	81,41	−66	109,5	−34	229,7
2,4	62,6	17	236,9	72	385,5	−198	112,04	−62	144,2	−30	285,8
2,8	132	18	348,2	74	503,2	−196	151,5	−58	187,5	−26	352,6
3,2	240	19	493,7	76	646,7	−194	201,4	−54	211,3	−22	432,1
3,6	396	20	678,4	77	729,2	−190	340,9	−50	307,1	−18	525,3
4,0	614	21	907,8	78	819,3	−186	547,4	−46	387,2	−14	633,9
4,2	751					−182	839,9	−42	483,5	−10	759,0
4,4	910							−38	588,9	−8	829,5
								−34	736,6		

In Abb. 15 ist vereinfacht ein Dampfdruck-Thermometer dargestellt, das nur mit einer geringen Gasmenge arbeitet. Es besteht aus dem Meßkölbchen A, das mit einem Vakuummantel umgeben ist, einem Manometer M und dem Gefäß C, aus dem das Manometer mit Quecksilber gefüllt wird. Die Erweiterung B im rechten Manometerschenkel dient zur Aufnahme der Gasmenge, wenn diese noch nicht kondensiert ist. Das Gas wird durch den Abschmelzansatz S in die Apparatur eingeleitet. Es ist darauf zu achten, daß nur sehr reine Gase Verwendung finden.

Für technische Messungen (*1002*) wird das Dampfdruck-Thermometer bei hohen Temperaturen verwendet. Das eigentliche Meßgefäß, der „Fühler", ist zu diesem Zweck mit einer leicht verdampfenden Flüssigkeit wie *Hexan*, *Xylol* oder *Benzol* gefüllt. Durch ein in die Flüssigkeit eintauchendes Kapillarrohr wird der Sättigungsdruck auf ein empfindliches Federmanometer übertragen, dessen Skala in Temperaturgraden geeicht ist. Mit organischen Flüssigkeiten gefüllte Thermometer sind bis etwa 350°C, solche mit Quecksilber bis zu 700°C verwendbar, wobei die Kapillare bis zu 20 m lang sein kann. An die Reinheit der Füllung sind hohe Anforderungen zu stellen, da schon geringe Luft- oder Gasreste Fehler verursachen. Der Dampfdruck beträgt im allgemeinen 5 bis 25 at, so daß Luftdruckschwankungen nur am Anfang des Meßbereichs merkliche Fehler hervorrufen können.

1.26 *Metallausdehnungs-Thermometer*

Bei diesen Thermometern wird die relative thermische Ausdehnung zweier verschiedener Metalle als Maß für die Temperatur verwendet. Die dabei auftretenden großen Kräfte gestatten die Betätigung von Regel- und Schreibeinrichtungen. Als *Stabthermometer* dienen sie ausschließlich als Regelorgan, mit dem ein elektrischer Kontakt betätigt wird. Eine Ausführungsform ist in Abb.16 dargestellt. In einem als Schutzrohr dienenden Metallrohr A mit großem Aus-

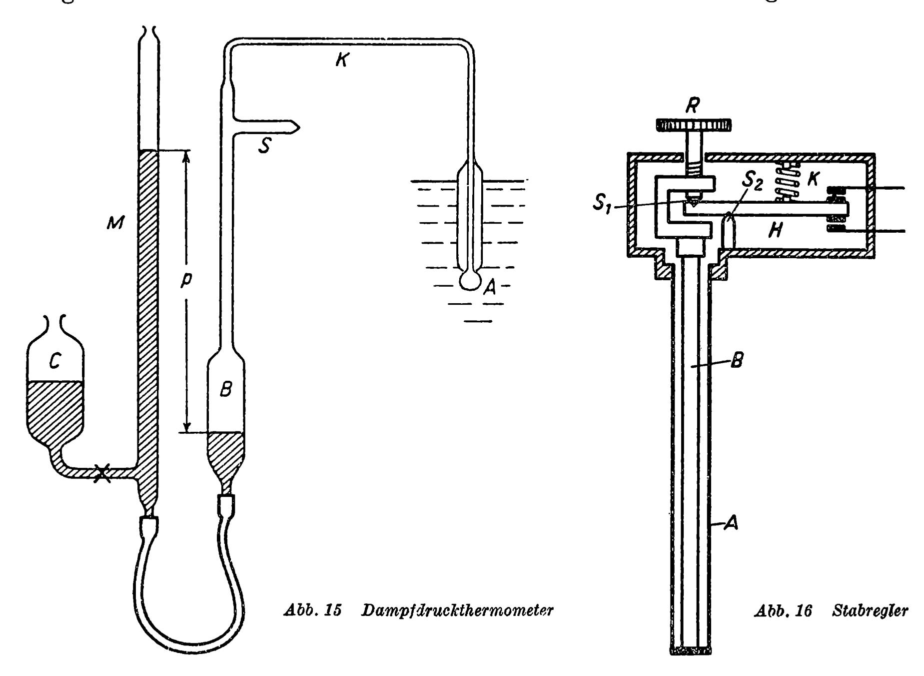


Abb. 15 Dampfdruckthermometer

Abb. 16 Stabregler

dehnungskoeffizienten befindet sich der Stab B aus Porzellan oder Invarstahl. Die relative Längenänderung, die der Länge verhältnisgleich ist, wird durch einen Hebel H, der in den Schneiden S_1 und S_2 gelagert ist, vergrößert. Am äußeren Hebelende ist ein Doppelkontakt K angebracht, der beim Unter- bzw. Überschreiten der durch die Regelschraube R einstellbaren Temperatur ein Schaltrelais betätigt. Bei anderen Ausführungsformen (*924*) wird der Stab B aus Porzellan direkt in eine Bohrung des Metallthermostaten eingeschraubt und die Relativlängenänderung gegen das Thermostatenmetall gemessen. In Abb. 17 ist die thermische Ausdehnung zwischen 0 und 1000°C für eine Anzahl zur Verwendung kommender Stoffe dargestellt.

Diese Temperaturregler zeichnen sich durch schnelles Ansprechen auf Temperaturänderungen und Einfachheit aus und werden bis 600°C bei einem Meßfehler von $\pm$ 0,5°C verwendet.

Eine zweite Ausführungsform benutzt zwei Metallstreifen verschiedener Ausdehnungskoeffizienten, die zusammengewalzt oder verlötet werden (*74*, *777*). Mit

zunehmender Temperatur biegt sich der *Bimetallstreifen* nach der Seite des Metalles mit der kleineren thermischen Ausdehnung. Bezeichnet man mit a die spezifische Ausbiegung eines 100 mm langen und 1 mm dicken Doppelstreifens pro °C, mit d und L Dicke und Länge des Streifens, so beträgt die Auslenkung

$$f = \frac{a \cdot L^2}{d \cdot 100^2} (t - t_0). \qquad (1/54)$$

Die Größe a kann aus der thermischen Ausdehnung und den elastischen Eigenschaften der beiden Metalle berechnet werden. Die Auslenkung kann nach

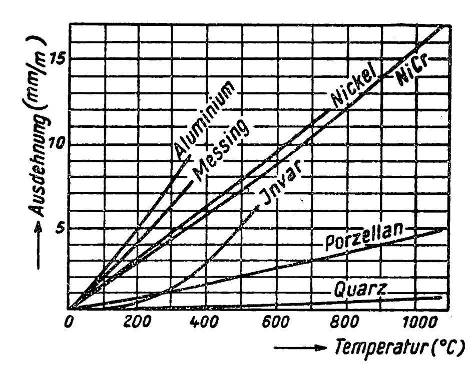


Abb. 17 Thermische Ausdehnung von Werkstoffen

Gleichung (1/54) bedeutend vergrößert werden, wenn man das Bimetall zu einer Spirale aufwickelt. In dieser Form lassen sie sich als Zeigerinstrumente und sehr empfindliche Kontaktinstrumente verwenden. Vor Gebrauch müssen sie bei etwas höherer als Gebrauchstemperatur gealtert werden, um eine Fehlergrenze von 0,5–1,5% des Meßbereichs einhalten zu können.

1.3 Thermoelemente (*215, 534, 788, 789, 946*)

1.31 *Thermoelektrischer Effekt*

Der im Jahre 1821 von SEEBECK entdeckte thermoelektrische Effekt besteht darin, daß in einem geschlossenen Leiterkreis aus zwei verschiedenen Metallen ein Strom fließt, wenn die beiden Verbindungsstellen (Lötstellen) verschiedene Temperatur besitzen. Mit zunehmender Temperaturdifferenz vergrößert sich auch die elektromotorische Kraft.

Der thermoelektrische Effekt wurde zuerst von LE CHATELIER (1887) zur Temperaturmessung herangezogen.

Die thermodynamische Theorie des Thermoelementes (Lord KELVIN, 1851) geht vom inversen Effekt, dem im Jahre 1834 entdeckten PELTIER-Effekt aus, wonach ein Leiterpaar $A\,B$ beim Durchfluß eines Stromes I eine Wärmemenge $Q = I\,P_{AB}$ entwickelt und P_{AB} der sogenannte PELTIER-Koeffizient ist. Bezeichnet man den temperaturabhängigen PELTIER-Koeffizienten in einem ge-

schlossenen Leiterkreis, dessen Lötstellen die Temperaturen T_1 und T_2 besitzen, mit P_1 und P_2, so gilt

$$E \cdot I = (P_2 - P_1) \cdot I \quad \text{oder} \quad E = P_2 - P_1, \tag{1/55}$$

wenn E die elektromotorische Kraft in diesem Kreis darstellt. Sieht man von der thermischen Leitung (irreversibler Vorgang) ab und betrachtet das Thermoelement als reversible Wärmekraftmaschine, die zwischen den Temperaturen T_2 und T_1 arbeitet, so ergibt sich nach dem II. Hauptsatz (Gleichung (1/22))

$$\frac{P_2}{T_2} - \frac{P_1}{T_1} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{P_2 - P_1}{P_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}, \tag{1/56}$$

woraus mit Gleichung (1/55)

$$E = P_1 \frac{T_2 - T_1}{T_1} \tag{1/57}$$

folgt. Das Thermoelement stört also das auszumessende Temperaturfeld nicht nur durch gewöhnliche Wärmeabfuhr infolge thermischer Leitung wie das Berührungsthermometer, sondern entzieht auch beim höheren Temperaturniveau eine Wärmemenge $I \cdot P_2$ und führt dem kälteren Reservoir die Wärmemenge $I \cdot P_1$ zu. Weiterhin ergibt sich aus Gleichung (1/57), daß die Thermokraft E bei konstantem P_1 der Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ proportional ist. Das gilt nun im allgemeinen nicht, weshalb man für die theoretische Betrachtung noch einen weiteren reversiblen Wärmeeffekt, den THOMSON-Effekt, in Rechnung setzen muß. Fließt durch einen Leiter der Strom I und ist ferner ein Temperaturgefälle $\frac{\partial T}{\partial x}$ vorhanden, so wird eine Wärmemenge $\sigma I \frac{\partial T}{\partial x}$ erzeugt, wobei σ, der THOMSON-Koeffizient, eine von der Temperatur abhängige Materialkonstante ist. In einem Thermokreis nach Abb. 18 mit dem Leiterpaar A und B, dessen Temperaturen T und $T + \Delta T$ sind, gilt demnach die Beziehung

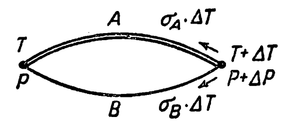


Abb. 18. Thermokreis

$$E = P + \Delta P - P + \sigma_A \Delta T - \sigma_B \Delta T, \tag{1/58}$$

aus der beim Grenzübergang

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dP}{dT} + (\sigma_A - \sigma_B) \tag{1/59}$$

folgt. Die Anwendung des II. Hauptsatzes ergibt an Stelle von Gleichung (1/56)

$$\Delta\left(\frac{P}{T}\right) + \frac{(\sigma_A - \sigma_B)\,\Delta T}{T + \frac{\Delta T}{2}} = 0$$

oder im Grenzfall

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right) + \frac{1}{T}(\sigma_A - \sigma_B) = 0, \tag{1/60}$$

woraus folgt

$$\sigma_A - \sigma_B = \frac{P}{T} - \frac{dP}{dT}. \tag{1/61}$$

Eliminiert man $(\sigma_A - \sigma_B)$ aus den Gleichungen (1/59) und (1/61), so folgt daraus

$$P = T \cdot \frac{dE}{dT} \tag{1/62}$$

und

$$\sigma_A - \sigma_B = T\frac{d^2E}{dT^2}. \tag{1/63}$$

Aus Gleichung (1/62) ergibt sich die wichtige Beziehung

$$E = \int_{T_1}^{T_2} \frac{P}{T}\, dT, \tag{1/64}$$

aus der folgt, daß sich die Thermokraft E additiv aus den Thermospannungen desselben Elementes bei dazwischenliegenden Temperaturen zusammensetzt, d.h.

$$E = \int_{T_1'}^{T_2} \frac{P}{T}\, dT + \int_{T_1}^{T_1'} \frac{P}{T}\, dT. \tag{1/65}$$

Aus Gleichung (1/63) läßt sich die Differenz des THOMSON-Koeffizienten experimentell ermitteln und, da dieser für Blei außerordentlich klein ist, annähernd auch sein Absolutwert angeben. Man erhält für *Platin* $-9 \cdot 10^{-6}$ V/°C, *Eisen* $-8 \cdot 10^{-6}$, *Kupfer* $+2 \cdot 10^{-6}$, *Konstantan* $-23 \cdot 10^{-6}$ und *Platin-Rhodium* $-2 \cdot 10^{-6}$ bei 0°C.

1.32 *Thermoelektrische Thermometer*

Der thermoelektrische Effekt läßt sich zur Messung der Temperatur benutzen, wenn man zwei verschiedene Metalle A und B verwendet, deren Lötstellen sich auf verschiedenen Temperaturen befinden. In der einfachsten Anordnung (Abb. 19) ist im Zweig B ein Millivoltmeter V eingeschaltet. Eine Lötstelle befindet sich auf der zu messenden Temperatur t, die andere wird auf einer bekannten Temperatur t_0 mit Hilfe eines Thermostaten gehalten. Besitzen die Klemmen des Anzeigeinstrumentes die gleiche Temperatur, so heben sich die zwischen dem Metall B und den Klemmen bzw. den Kupferleitungen auftretenden Thermokräfte auf, und die gesamte Thermospannung errechnet sich aus $E = E^t_{AB} - E^{t_0}_{AB}$. Die im allgemeinen übliche Anordnung ist in Abb. 20 dargestellt. Die thermoelektrisch wirksamen Metalle A und B, deren Lötstelle

sich auf der zu messenden Temperatur t befindet, sind bei C und C' mit den Kupferdrähten *Cu* verlötet oder geklemmt. Es treten daher an den Klemmen des Anzeigeinstrumentes J keine zusätzlichen Thermospannungen auf. Die resultierende Spannung berechnet sich dann zu

$$E = E^{t}_{AB} - E^{t'}_{A\mathrm{Cu}} + E^{t''}_{\mathrm{Cu}B},$$

wenn t' und t'' die Temperaturen der Klemmstellen C und C' sind. Für $t' = t''$ wird $E^{t'}_{A\mathrm{Cu}} - E^{t''}_{\mathrm{Cu}B} = E^{t'}_{A\mathrm{Cu}} - E^{t'}_{B\mathrm{Cu}} = E^{t'}_{AB}$ und demnach

$$E = E^{t}_{AB} - E^{t'}_{AB}.$$

Die Bedingung, daß die *Nebenlötstellen* C und C' dieselbe Temperatur besitzen, läßt sich dadurch verwirklichen, daß man sie gemeinsam, elektrisch jedoch

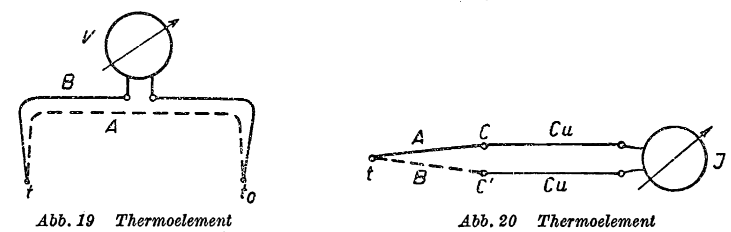


Abb. 19 Thermoelement　　*Abb. 20 Thermoelement*

voneinander isoliert, in einen Thermostaten bringt, der im allgemeinen ein mit schmelzendem Eis gefülltes DEWAR-Gefäß sein kann. Für viele Messungen genügt es, wenn sie nebeneinander auf einer Klemmleiste, die auf einem Kupferklotz montiert ist, befestigt werden. Auf jeden Fall muß aber die Temperatur der gemeinsamen Nebenlötstellen bekannt sein.

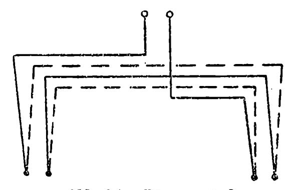


Abb. 21 Thermosäule

Sollen sehr kleine Temperaturdifferenzen gemessen werden, so kann man nach Abb. 21 eine Anzahl von Thermoelementen hintereinanderschalten, wobei sich die gesamte Thermospannung mit der Elementenzahl vervielfacht. Dabei ist allerdings zu beachten, daß auch der Elementenwiderstand anwächst und die Meßempfindlichkeit beeinflußt. Besonders bei Strahlungsmessungen werden solche *Thermosäulen*, deren Bezugslötstellen meist auf Zimmertemperatur gehalten werden, häufig angewandt.

Befinden sich die Nebenlötstellen auf 0° (Eislötstelle), so kann die Thermospannung am einfachsten durch eine Potenzreihe der Temperatur dargestellt werden. Die dabei auftretenden Konstanten werden durch Messungen bei Temperaturfestpunkten (s. § 1.9) oder durch Vergleich mit anderen Temperaturmeßgeräten gewonnen.

1.33 *Thermoelemente* (*582*, *841*)

Obwohl fast jede Verbindung von zwei verschiedenen Metallen eine Thermospannung liefert, haben sich nur einige Kombinationen von Metallen für die Temperaturmessung bewährt. Die an ein Thermoelement zu stellenden Forderungen sind folgende:

1. Die Thermospannung soll in dem zu benutzenden Temperaturbereich mit zunehmender Temperatur stetig ansteigen.
2. Die Thermospannung soll genügend groß sein, damit sie mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden kann.

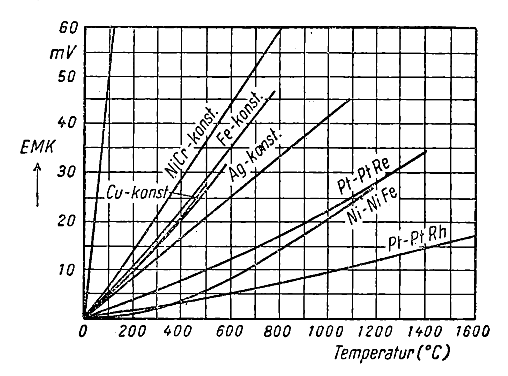


Abb. 22 Thermospannung einiger Elemente

3. Die Eichkurve des Thermoelementes soll auch beim Betrieb erhalten bleiben und sich nicht merklich durch innere Umwandlungen, Rekristallisation oder eindiffundierte Verunreinigungen ändern.
4. Das Thermoelement soll gegen Oxydation, Korrosion und andere Einflüsse widerstandsfähig sein.
5. Die Metalle sollen reproduzierbar und in gleichbleibender Qualität erhältlich sein.

Die gebräuchlichsten Thermoelemente und ihre elektrischen und chemischen Eigenschaften sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Für eine Anzahl gebräuchlicher Elemente sind in Abb. 22 die Thermospannungs-Temperatur-Kurven dargestellt.

In der Praxis werden vor allem folgende Metallkombinationen verwendet:

Platin–Platin-Rhodium. Diese von Le Chatelier angegebene Legierung ist an Konstanz der Thermokraft allen ähnlichen Platinlegierungen mit Iridium, Osmium, Ruthenium oder Rhenium überlegen, wenngleich diese wesentlich größere Thermospannungen liefern (*887*). Es lassen sich Elemente herstellen, die bei 1200°C sich weniger als um $2 \cdot 10^{-5}$ V unterscheiden. Das Element von Le Chatelier bildet die Grundlage der Internationalen Temperaturskala zwischen 630 und 1063°C. Die Meßgenauigkeit beträgt am Goldpunkt (1063°C) etwa 0,1°. Für Präzisionsmessungen werden Drahtstärken von 0,5 mm und Längen von

Zusammensetzung	100 Pt	90 Pt 10 Rh	90 Ni 10 Cr	95 Ni, 2 Al 2 Mn, 1 Si	99,9 Fe	55 Cu 45 Ni	99,9 Cu	55 Cu 45 Ni	90 Ni 10 Cr	55 Cu 45 Ni
Temp.-Bereich Max.-Temp.	0 ÷ 1450° C 1700° C		— 200 ÷ 1200° C 1350° C		— 200 ÷ 750° C 1000° C		— 200 ÷ 350° C 600° C		0 ÷ 800° C 1100° C	
Spez. Wdst. ($\Omega \cdot$ cm)	$9{,}8 \cdot 10^{-6}$	$18{,}3 \cdot 10^{-6}$	$69{,}4 \cdot 10^{-6}$	$28{,}6 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	$49 \cdot 10^{-6}$	$1{,}71 \cdot 10^{-6}$	$49 \cdot 10^{-6}$	$70 \cdot 10^{-6}$	$49 \cdot 10^{-6}$
Temp.-Koeff. $\frac{1}{\varrho} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial t}$ (0 ÷ 100° C)	0,0039	0,0018	0,00035	0,000125	0,005	0,00002	0,0039	0,00002	0,00035	0,00002
Schmelz-Temp.	1773° C	1830° C	≈ 1430° C		1535° C	1190° C	1081° C	1190° C	1430° C	1190° C
Chem. Einflüsse	Gut geeignet in oxyd., schlecht in reduz. Atmosph. Chem. Änderg. bei As-, Si-, P-Dämpf. in reduz. Gasen.		Gut geeignet in oxyd., schlecht in reduz. Atmosph. Wird angegriff. durch reduz. u. S-halt. Gase, wie H_2O oder SO_2.		Oxyd. u. reduz. Gase von geringem Einfluß. Oxydation bis 400° C gering. Schutz gegen Schwefel.		Oxydiert u. verändert sich über 400° C (Cu) bzw. 600° C (Konst.). Widersteht oxyd. u. reduz. Atmosphäre.		Eignet sich gut für oxyd., schlecht für reduz. Atmosph.	
Besondere Anwendung	Internat. Standard, von 630 ÷ 1063° C.		In elektr. Anlagen bei oxyd. Atmosph.		Industrielle Verwendung bis 800° C.		Industrielle Verwendung in Dampfleitg., tiefe Temp.		—	
EMK (mV) auf 0° bezogen	100° C	0,643 mV	4,1 mV		5,28 mV		4,28 mV		6,3 mV	
	200	1,436	8,13		10,78		9,29		13,3	
	400	3,251	16,39		21,82		14,86		28,5	
	600	5,222	24,90		33,16				44,3	
	800	7,330	33,31		45,48					
	1000	9,569	41,31		58,16					
	1200	11,924	48,85							
	1400	14,312	55,81							
	1600	16,674								

1 m verwendet. Die quadratische Interpolationsformel für dieses Element, die zwischen 600 und 1300°C Gültigkeit besitzt, lautet

$$E = -348{,}54 + 8{,}32064 \cdot t + 15{,}9075 \cdot 10^{-4} t^2 \,\mu\mathrm{V},$$

wenn sich die Nebenlötstelle auf 0° befindet.

Von HOMEWOOD (*428*) sind die mechanischen Einflüsse auf die Lebensdauer und Genauigkeit des Elementes untersucht worden. Es wurde festgestellt, daß das ursprünglich sehr kleine Korn durch Rekristallisation stark wächst und sich bald auf den ganzen Drahtquerschnitt erstreckt. Die Thermospannung wird nur wenig von der Korngröße beeinflußt; jedoch werden die Drähte sehr brüchig. Wird ein schon einmal verwendetes Element deformiert, so bilden sich an dieser Stelle beim Gebrauch besonders große Kristalle. Es erweist sich als besonders vorteilhaft, die Drähte in ein hochschmelzendes Isolierröhrchen mit Doppelbohrung einzuziehen, das sich wiederum in einem Schutzrohr befindet. Bei sehr langandauerndem Gebrauch bildet sich auf dem Teil des Pt-Rh-Schenkels, der sich in einem Temperaturbereich von 400–600°C befindet, ein schwarzer Niederschlag von Rhodiumoxyd, der die Thermospannung entsprechend einem Temperaturäquivalent von 6 ÷ 9°C herabsetzt (*104*).

Kupfer-Konstantan. Dieses sehr häufig verwendete Element besitzt den Vorzug, daß sich sein Widerstand mit der Temperatur nur sehr wenig ändert und seine Thermokraft relativ groß (40 ÷ 60 μV/°C) ist. Es wird bis 350°C verwendet, bei höheren Temperaturen oxydiert der Kupferschenkel (*44*).

Silber-Konstantan. Diese Kombination ist dagegen beständiger und wird zwischen — 200 und 600°C verwendet. Die Thermokraft beträgt am Ende des Anwendungsbereiches etwa 34 mV. GIER und BOELTER (*313*) haben aus diesem Elementenpaar eine Thermosäule konstruiert, bei der auf einem Rahmen sehr dünner Konstantandraht mit Zwischenraum aufgewickelt und zum Teil versilbert wird. Auf diese Weise erhält man 160 hintereinandergeschaltete Elemente, deren Lötstellen auf einer Geraden liegen. Wegen des sehr kleinen spezifischen Widerstandes von Silber spielt der Nebenschluß des Konstantankerns keine Rolle. Diese Thermosäule ist besonders für Strahlungsmessungen geeignet und besitzt eine reziproke Empfindlichkeit von 0,04 cal/cm^2 · min · mV (s. § 1.523).

Manganin-Konstantan liefert etwa dieselbe Thermospannung wie das Kupfer-Konstantan-Element, besitzt darüber hinaus den Vorzug, daß die durch den Kupferschenkel bedingte relativ große Wärmeableitung wegen der wesentlich geringeren Wärmeleitfähigkeit von Manganin fortfällt.

Chromnickel-Konstantan ist bis 800°C brauchbar und besitzt bei dieser Temperatur die sehr hohe Thermospannung von 60 mV. Die EMK-Temperatur-Kurve verläuft fast geradlinig, d. h., die differentielle Thermokraft ist nur wenig von der Temperatur abhängig.

Chromnickel-Nickel ist sehr beständig gegen oxydierende Gase und bis 1100°C zu verwenden. Da reines Nickel bei längerem Gebrauch zwischen 600 und 800°C brüchig wird (Rekristallisation), ersetzt man den Rein-Nickelschenkel besser durch *Alumel*, das neben Nickel 2% Al, 2% Mn und 1% Si enthält.

Eisen-Konstantan wird bis 760°C verwandt und ergibt bei dieser Temperatur eine Thermospannung von etwa 45 mV. Oberhalb von 600°C verzundert es in oxydierender Atmosphäre und ist mit einem Schutzrohr zu versehen. Gegen reduzierende Gase ist es sehr beständig. Mit Vorteil kann es auch bei tiefen Temperaturen verwendet werden (*170*).

Von der Fa. Heraeus in Hanau sind Platinlegierungen mit Palladiumgehalt entwickelt worden, die bis 1200°C verwendbar sind und eine etwa vierfache Thermospannung im Vergleich zum Pt–Pt-Rh-Element liefern (*Pallaplat*-Element *32/40*).

Eine außerordentlich hohe Thermospannung von 45 mV liefert die Kombination *Tellur-Platin*, die allerdings nur bis 100°C brauchbar ist. Es lassen sich jedoch aus Tellur keine Drähte herstellen.

Für sehr hohe Temperaturen bis 2000°C eignet sich ein Element, daß aus einem Graphitrohr mit einer Wolframseele besteht. An Stelle von Wolfram ist auch ein Karborundstab brauchbar, der durch eine Schraube angepreßt wird; auch Tantalkarbid ist verwendet worden.

Für Temperaturmessungen mit Hilfe von Thermoelementen bei sehr hohen Drücken ist nach Birch (*76*) zu beachten, daß die Thermospannung eines Pt–Pt-Rh-Elementes zwischen 0 und 500°C bei einem Druck von 4000 at etwa um 0,5% abnimmt. Auch durch elastische Deformation der Thermodrähte wird nach Crussard und Aubertin (*181*) die Thermokraft verändert. Diese Änderung hat verschiedene Vorzeichen bei verschiedenen Metallen und ist besonders bei Eisen und Nickel merklich.

Die Messung sehr tiefer Temperaturen mittels Thermoelementen ist in § 1.63 behandelt.

Bezüglich der Thermospannungen von Legierungen verschiedener Legierungssysteme und Metallen wird auf (*448, 606*) hingewiesen; die Beständigkeit unedler Thermoelemente in Luft bei Temperaturen von 400 bis 1100°C wird von Dahl (*184*) behandelt.

In Tabelle 10 sind die Thermospannungen (in mV) verschiedener Elemente nach dem Normblatt DIN 43710 zusammengestellt.

1.34 *Ausführungsformen und Herstellung von Thermoelementen*

Thermoelemente, die nicht oberhalb von 150°C gebraucht werden, lassen sich durch Weichlötung herstellen. Hartgelötete Elemente sind bis 700°C brauchbar, für noch höhere Temperaturen werden die Drähte in reduzierenden Flammen, einfacher mit einer kleinen Punktschweißzange oder -maschine verschweißt. Platindrähte lassen sich mit Kupfer- oder Silberdrähten mit dem Schweißbrenner verschweißen.

Beim Einbau des Thermoelementes ist darauf zu achten, daß Meßfehler durch Wärmeleitung und Strahlung vermieden werden. Zweckmäßig verlegt man die Drähte in der Fläche der zu messenden Temperatur, um die Wärmeableitung zu verkleinern. Elemente aus Legierungen haben vor den Drähten aus reinen Metallen den Vorzug geringerer Wärmeleitung (s. § 1.10.22).

Zur Messung schnell veränderlicher Temperaturen (s. § 1.10.4) eignen sich besonders dünne Thermodrähte ohne Schutzrohr.

Tabelle 10 Thermospannungen (mV) *von Thermoelementen*

Temperatur °C	+ − Cu-Konst.	+ − Fe-Konst.	+ − NiCr-Konst.	+ − NiCr-Ni	+ − PtRh-Pt
- 200	- 6,50	- 9,20	-	-	-
- 100	- 4,20	- 5,65	-	-	-
20	0	0	0	0	0
100	3,45	4,32	4,96	3,22	0,54
200	8,40	9,90	12,13	7,32	1,33
300	14,09	15,50	19,70	11,56	2,22
400	20,19	21,10	27,49	15,56	3,15
500	(26,60)	26,79	35,50	19,82	4,12
600	(33,50)	32,61	43,73	24,12	5,13
700		(38,67)	52,06	28,33	6,16
800		(45,18)	(60,20)	32,45	7,23
900		(52,10)	(68,00)	36,50	8,36
1000				(40,50)	9,50
1100				(44,40)	10,66
1200				(48,20)	11,85
1300					13,05
1400					(14,25)
1500					(15,45)
1600					(16,62)

Bei 0° Bezugstemperatur erhöhen sich die Werte: Cu-Konst. um 0,80, Fe-Konst. um 1,05, NiCr-Konst. um 1,25, NiCr-Ni um 0,82, PtRh-Pt um 0,11 mV.

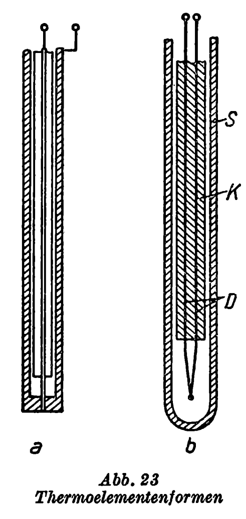


Abb. 23
Thermoelementenformen

In vielen Fällen, besonders bei technischen Messungen von hohen Temperaturen, ist das Thermoelement mechanisch einer gewissen Beanspruchung ausgesetzt. Sind chemische Einflüsse nicht zu befürchten, kann man das beständigere Metall als Rohr ausbilden, in das der zweite Schenkel isoliert eingeführt und am unteren Ende verschweißt wird (Abb. 23a). Thermoelemente, die einer aggressiven Atmosphäre ausgesetzt sind, werden mit einem Schutzrohr versehen, wie in Abb. 23b dargestellt ist. Die Elementendrähte *D* werden durch ein Keramikrohr *K* mit einer Doppelbohrung elektrisch isoliert und sind von einem Schutzrohr *S* umgeben. Schutzrohre aus *Quarzglas* sind bis 1000°C, glasiertes *Porzellan* bis 1200°C, glasierte *Marquardt-Masse* bis 1600° C hitzebeständig und gasdicht. Die Gebrauchsgrenzen für *Magnesia* liegen bei 2200° C, für *Zirkonoxyd* bei 2300° und für *Thoriumoxyd* bei 2500° C. Für Messungen in Schmelzen eignen sich Rohre aus *Silit*, *Karborundum* oder *Graphit*. Eine trägheitsarme Temperaturanzeige erfordert sehr dünne Wandstärken bis zu 0,5 mm herab.

1.35 *Messung der Thermospannung*

Wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen ist, betragen die Thermospannungen nur einige μV/°C und machen empfindliche Meßverfahren erforderlich. Die

durch Kriechströme entstehenden Meßfehler lassen sich durch Abschirmen vermeiden (*985*). Zur Messung der Thermospannung werden Ausschlagsverfahren und Kompensationsmethoden benutzt.

1.351 Ausschlagsverfahren

Beim Ausschlagsverfahren wird die vom Thermoelement erzeugte EMK E mit Hilfe eines Millivoltmeters gemessen. Bezeichnet man mit R_e und R_i den Widerstand des Thermoelementes einschließlich Zuleitungen bzw. den Innenwiderstand des Anzeigegerätes, so beträgt der Meßstrom

$$i = \frac{E}{R_i + R_e} \tag{1/66}$$

und die an den Instrumentenklemmen liegende Spannung

$$E_i = \frac{R_i}{R_i + R_e} E. \tag{1/67}$$

Häufig sind die Millivoltmeter für einen bestimmten Elementenwiderstand einschließlich der Zuleitungen geeicht und zeigen unmittelbar die Temperatur an. Jede Änderung des Zuleitungswiderstandes macht dann Korrekturen nach Gleichung (1/67) erforderlich. Diese sind um so geringer, je größer der Instrumentenwiderstand gewählt wird. Zeigerinstrumente mit einem Innenwiderstand von mehr als 400 Ohm sind jedoch äußerst lageempfindlich und besitzen eine große Einstellzeit. Bei den robusten Geräten mit einem Widerstand von 10–20 Ohm machen sich Änderungen im äußeren Stromkreis stark bemerkbar.

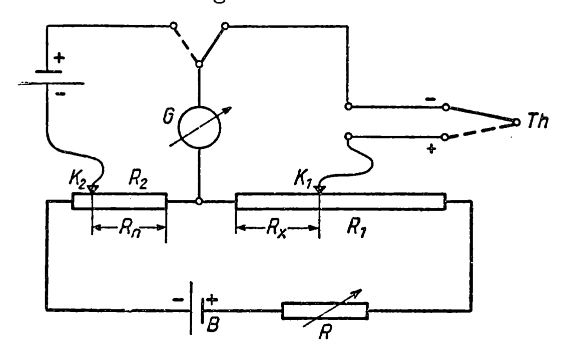


Abb. 24 Prinzip der Kompensationsmethode

1.352 Kompensationsverfahren

Das Kompensationsverfahren hat gegenüber dem Ausschlagsverfahren den Vorzug, daß es unmittelbar die Thermospannung E zu messen gestattet und wesentlich größere Meßgenauigkeit besitzt.

Das Prinzip der Kompensationsmethode ist in Abb. 24 erläutert. Der Strom aus der Hilfsstromquelle B, einer Trockenbatterie oder einem Akkumulator, fließt durch die beiden Präzisionswiderstände R_1 und R_2, die durch Kontakte

K_1 und K_2 abgegriffen werden können. Der durch die beiden Widerstände fließende Hilfsstrom i wird durch den veränderlichen Widerstand R auf einen festen Wert eingestellt. Mit Hilfe eines Umschalters kann zur Einstellung des Hilfsstromes das Galvanometer G an das Normalelement NE oder in der rechten Stellung an das Thermoelement Th, dessen Spannung gemessen werden soll, gelegt werden. Der Abgriff R_n wird zunächst so lange verändert, bis das Galvanometer stromlos ist, hierauf wird die gesuchte Thermospannung kompensiert. Muß hierzu der Kompensationswiderstand auf R_x eingestellt werden, so gelten die Beziehungen

$$E_N = i \cdot R_n \quad \text{und} \quad E_x = i \cdot R_x,$$

woraus folgt

$$E_x = E_N \cdot \frac{R_x}{R_n}. \tag{1/68}$$

Die Spannung des internationalen WESTON-Normalelementes ist sehr genau bekannt und beträgt bei 20°C $E_N = 1{,}01830$ V. Damit kann aus dem bekannten Widerstandsverhältnis $\frac{R_x}{R_n}$ und Gleichung (1/68) die gesuchte Thermospannung bestimmt werden. Den Präzisionskompensatoren ist das Potentiometer R_2 in Form eines Zusatzgerätes beigegeben, mit dem runde Hilfsstromwerte (0,1, 1, 10 mA) eingestellt werden können.

Das Galvanometer G hat keine Meßfunktion und dient nur zur Einstellung des Nullstromes. Im abgeglichenen Stromkreis fließt daher durch das Thermoelement kein Strom, d.h., die Angabe des Kompensators ist vom Widerstand des Thermoelementes unabhängig. Mit zunehmendem Elementenwiderstand wird allerdings die Einstellgenauigkeit geringer.

Der bei der Einstellung des Vergleichswiderstands R_n vom Normalelement angegebene Strom soll 0,1 mA nicht übersteigen, um eine Polarisation und Spannungsänderung des Elementes zu vermeiden.

Bei der apparativen Durchbildung des in Abb. 24 dargestellten Prinzips wurden verschiedene Wege beschritten (*305*, *570*), um die Forderungen nach Thermokraftfreiheit und kleinem Innenwiderstand zu verwirklichen. Um eine Einstellgenauigkeit von 10^{-4} bis 10^{-5} zu erhalten, muß R_x als Mehrfachkurbelwiderstand ausgebildet werden. Die Kurbelkontakte, die bei der Messung betätigt werden müssen, besitzen eine wenn auch sehr geringe Thermospannung und einen Übergangswiderstand, wodurch die Meßgenauigkeit beeinflußt wird. Durch spezielle Schaltanordnungen können beide Faktoren unwirksam gemacht werden (*987*). Weiterhin ist aus praktischen Gründen zu fordern, daß der Galvanometerkreis konstanten, von der Schaltstellung unabhängigen Widerstand besitzt (*198*).

Der *FEUSSNER-WOLFF-Kompensator* (1890) ist als Schaltskizze in Abb. 25 dargestellt und eignet sich vor allem zur Kompensation größerer Spannungen. Er umfaßt 4 Dekaden von 0,1, 1, 10 und 100 Ohm, die zusammen einen Widerstand von nahezu 1000 Ohm ergeben und vom Meßstrom i durchflossen werden. Die zu messende Spannung des Thermoelementes Th liegt an den Kurbeln A und D, zwischen denen jeder Widerstand zwischen 0,1 und 999,9 Ohm eingestellt werden kann. Die Dekaden mit 0,1 und 1 Ohm werden über die Doppelkurbeln

$B'B''$ und $C'C''$, die mechanisch miteinander verbunden, aber elektrisch voneinander isoliert sind, eingestellt. Der Kompensator wird auch mit 5 Dekaden gebaut und besitzt dann den für Thermomessungen verhältnismäßig hohen Innenwiderstand von 10000 Ohm. Hierdurch sollten die Übergangswiderstände der einzelnen Kontakte unwirksam gemacht werden, was aber tatsächlich nicht vollkommen der Fall ist.

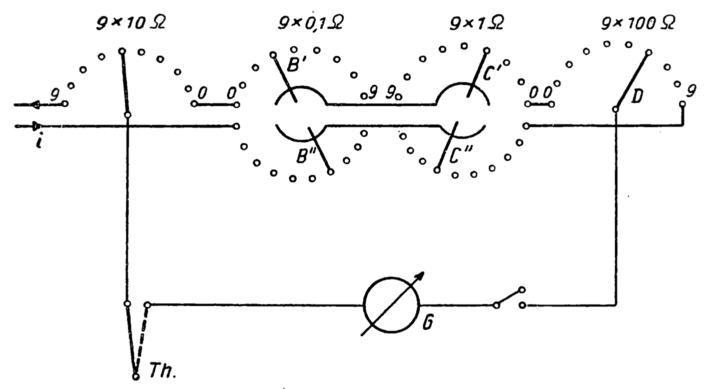


Abb. 25 Kompensator nach FEUSSNER-WOLFF

Für sehr genaue Messungen an Thermoelementen erhält man nach HAUSRATH (1905) optimale Empfindlichkeit, wenn der Widerstand des Kompensators etwa dem des Thermoelementes entspricht und ein Galvanometer von kleinem Grenzwiderstand verwendet wird. Der Kompensator soll möglichst frei von

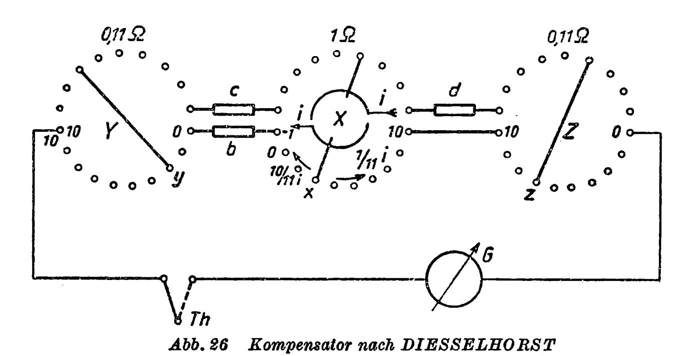


Abb. 26 Kompensator nach DIESSELHORST

Thermokräften sein und Kurbelkontakte in Meßzweigen, wo sie bei kleinem Widerstand durch ihre Thermokräfte und Übergangswiderstände Fehler verursachen können, vermeiden.

Der *Kompensator nach* DIESSELHORST (1906), der in vereinfachter Ausführung mit nur 3 Dekaden in Abb. 26 dargestellt ist, macht sich diese Gesichtspunkte zunutze. Er besteht aus drei Doppelkurbelwiderständen X, Y und Z, von denen dem ersten, der elektrisch geteilt ist, der Meßstrom i zugeführt wird. Das

Wesen der Anordnung besteht nun darin, daß durch die zwischen die Kurbelwiderstände geschalteten Widerstände c und d der Meßstrom im Verhältnis 1:10 verzweigt wird und die eingestellte Kompensationsspannung keinerlei Thermospannung an den Kontakten enthalten kann. Wie aus der Abbildung hervorgeht, sind die Dekaden aus Einzelwiderständen von 0,11, bzw. 1 Ohm zusammengesetzt. Bezeichnet man die Stellung der drei Kurbeln mit x, y und z, so berechnet sich die Kompensationsspannung zu

$$E = \frac{10}{11\,i}\,(0{,}11\,y + b + x) - \frac{i}{11}\,[(10 - x) + (10 - z)\cdot 0{,}11]$$

$$= i\,(x + 0{,}1\,y + 0{,}01\,z) + \frac{10}{11}\cdot i \cdot b - \frac{11{,}1}{11 \cdot i}.$$

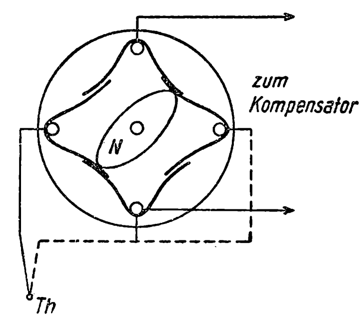


Abb. 27 Thermokraftfreier Umschalter

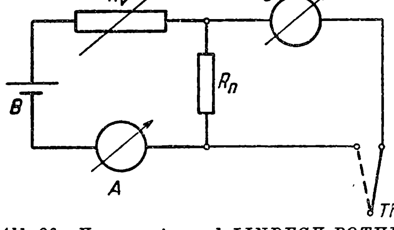


Abb. 28 Kompensator nach LINDECK-ROTHE

Setzt man den Widerstand $b = 1{,}11$ Ohm, so ergibt sich

$$E = (x + 0{,}1\,y + 0{,}01\,z)\cdot i.$$

Da sich der Widerstand des Galvanometerzweiges nur sehr wenig ändert, kann man die Galvanometerausschläge zur Interpolation (weitere Dezimalen) verwenden. Für genauere Messungen wird der Diesselhorst-Kompensator auch mit 5 Dekaden nach demselben Prinzip ausgeführt. Zur Elimination etwa vorhandener sehr kleiner Thermospannungen innerhalb des Kompensators polt man Gleichstromquelle und Thermoelement abwechselnd um, wobei für das Thermoelement zweckmäßig der in Abb. 27 dargestellte thermokraftfreie Umschalter verwendet wird. Er besteht aus 4 Schaltlamellen aus hartgezogenem Kupfer, die mit Hilfe der Schaltnocke N aus Hartgummi wechselseitig zusammengepreßt werden. Zur Vermeidung von Temperaturdifferenzen befindet sich der Umschalter in einem Metallgefäß, das mit Paraffinöl gefüllt wird.

Kompensator nach Lindeck-Rothe. Für potentiometrische Messungen mit geringerer Genauigkeit wird die von Lindeck und Rothe angegebene Schaltung (Abb. 28) verwendet. Der Meßstrom der Gleichspannungsquelle B durchfließt den Normalwiderstand R_n und kann mit Hilfe des veränderlichen Widerstandes R_v variiert und am Präzisionsamperemeter A abgelesen werden. Das Thermoelement Th, dessen Spannung bestimmt werden soll, liegt über dem

Galvanometer G an R_n . Ist G auf Null abgeglichen, so gilt die Beziehung

$$E = I \cdot R_n.$$

Ersetzt man in Verbindung mit anderen Kompensatoren die letzte Dekade durch diese Anordnung, so läßt sich die Meßempfindlichkeit steigern.

Für Thermomessungen, bei denen es auf große Genauigkeit ankommt und die Umstände die Verwendung eines Spiegelgalvanometers nicht erlauben (Messungen in Fahr- und Flugzeugen), hat sich eine Meßanordnung bewährt, die in Abb. 29 dargestellt ist. Der vom Thermoelement Th gelieferte Strom wird durch einen periodisch arbeitenden Schalter S in der Sekunde 100–200 mal unterbrochen. Am Eingang des Resonanzverstärkers V entsteht daher eine rechteckige Wechselspannung, die nur bei abgeglichenem Kompensator K verschwindet. Als Nullanzeige-Instrument kann man mit Vorteil Abstimmanzeige-

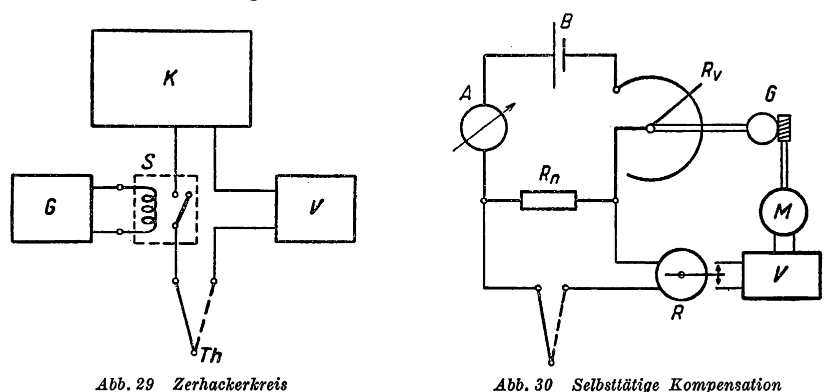


Abb. 29 Zerhackerkreis *Abb. 30 Selbsttätige Kompensation*

röhren („magisches Auge") verwenden. Die zum Betrieb des Unterbrechers S erforderliche Tonfrequenzspannung wird von einem kleinen Elektronenröhren-Generator G geliefert. Besonderes Augenmerk ist auf die sorgfältige Ausführung des Unterbrechers S zu richten, der nicht nur ohne Prellung zu schalten hat, sondern auch keine merkliche Kontaktspannung liefern darf. Ein mit zwei Platin-Kontakten ausgerüsteter Unterbrecher gibt nur einige 10^{-6} V-Kontaktspannung. Dieses Verfahren eignet sich auch für die Registrierung veränderlicher Temperaturen, wenn man die unterbrochene Thermospannung mit einem linear arbeitenden Verstärker (s. Bd. III) verstärkt und gleichrichtet (s. § 1.81).

Ein ähnliches, von Kroebel (*568*) angegebenes Verfahren verwendet einen *Seignettesalz*-Sattelschwinger mit Platin-Kontakten und wesentlich höherer Unterbrechungsfrequenz. Auch die von Rust und Endesfelder (*814*) angegebene Methode, die Thermospannung als Speisespannung auf ein mit konstanter Frequenz und Amplitude beschalltes Kohlemikrophon zu geben, wobei an einem Arbeitswiderstand im Mikrophonkreis eine Wechselspannung entsteht, deren Amplitude der angelegten Gleichspannung in weiten Grenzen proportional ist, läßt sich für Thermomessungen anwenden (s. Bd. III). Dieses Verfahren ist bis zu einigen μV brauchbar, seine Anwendung wird nur durch den Rauschpegel des benutzten Mikrophons begrenzt (*470*).

1.353 Selbsttätige Kompensation von Thermospannungen

Die in Abb. 28 dargestellte Kompensationseinrichtung nach LINDECK-ROTHE läßt sich mit einfachen Mitteln zu einem selbsttätig arbeitenden Verfahren erweitern, wie in Abb. 30 gezeigt wird. Der in Abb. 28 dargestellte veränderliche Widerstand R_v wird durch einen motorisch veränderlichen Widerstand ersetzt, dessen Einstellung durch den Motor M über das Schneckengetriebe G erfolgt. An Stelle des Galvanometers tritt ein polarisiertes Relais R kleinen Ansprechstromes, das über den Verstärker V den Motor M in richtigem Drehsinn so lange einschaltet, bis der Kompensationskreis stromlos ist. Das Relais R kann auch durch einen der bereits erwähnten Gleichspannungsverstärker ersetzt

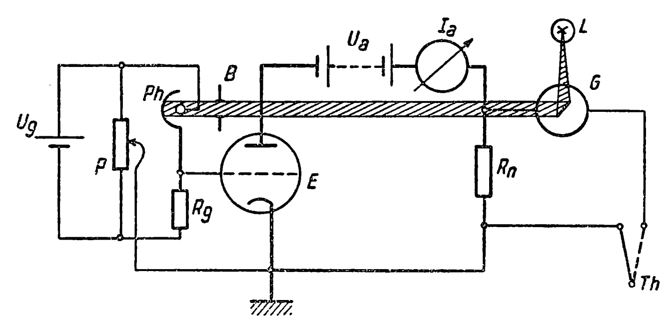


Abb. 31 Photozellen-Kompensator

werden, bei denen die Spannung zerhackt wird. Das Strommeßgerät A zeigt dann direkt die Thermospannung an und kann auch zur Registrierung verwendet werden.

Eine wesentlich einfachere und empfindlichere Methode stellt die *lichtelektrische selbsttätige Kompensation* dar, wie sie von MERZ (*654*) und GEYGER (*305*) in die elektrische Meßtechnik eingeführt wurde. Die in Abb. 31 dargestellte Schaltung entspricht wiederum der LINDECK-ROTHE-Kompensationsmethode, bei der im Gegensatz zu der obigen Anordnung der Meßstrom I_a durch eine Photozellenschaltung selbsttätig eingestellt wird. Der Kompensator besteht aus einer Elektronenröhre E, deren Gitterkreis von einem Spannungsteiler gebildet wird, der eine Photozelle *Ph* und den Gitterwiderstand R_g enthält. Das Gitterpotential gegen die an Erde liegende Kathode der Röhre und damit deren Arbeitspunkt kann durch den Spannungsteiler P so eingestellt werden, daß in der Ruhelage des Galvanometers G der Anodenstrom I_a nahezu verschwindet. Das Galvanometer G bildet mit dem Normalwiderstand R_n und dem Thermoelement *Th* den eigentlichen Kompensationskreis. Die Photozelle wird durch die Lichtquelle L über den Galvanometerspiegel beleuchtet, ändert damit ihren Innenwiderstand und das Gitterpotential so lange, bis der Spannungsabfall $R_n \cdot I_a$ der gesuchten Thermospannung entspricht. Durch geeignete Wahl des im Anodenkreis liegenden Normalwiderstandes R_n kann erreicht werden, daß der Anodenstrom I_a so groß wird, daß er zum Betrieb eines robusten Anzeigeinstrumentes oder eines Registriergerätes ausreicht. Der durch den Gitter-

widerstand R_g und die Photozelle *Ph* gebildete Spannungsteiler im Gitter kann zweckmäßig durch zwei Photozellen in Differentialschaltung ersetzt werden und liefert mit einem Drehspul-Spannbandmeßwerk als Galvanometer bei Thermospannungen von 0 bis 30 μV Anodenströme von 0 bis 5 mA.

Dieses Meßverfahren ist von LEO und HÜBNER (*595*) für die Messung sehr kleiner Thermospannungen von Strahlungsempfängern (s. § 1.522) hinsichtlich der Konstanz und Empfindlichkeit noch wesentlich verbessert worden. Mit einem Spannbandsystem als Galvanometer bei einem Instrumentenwiderstand von 25 Ohm und 2 s Eigenschwingungsdauer (Spannungsempfindlichkeit 2,6 μV/mm) konnte noch eine betriebssichere Kompensation von 0,1 μV erreicht werden.

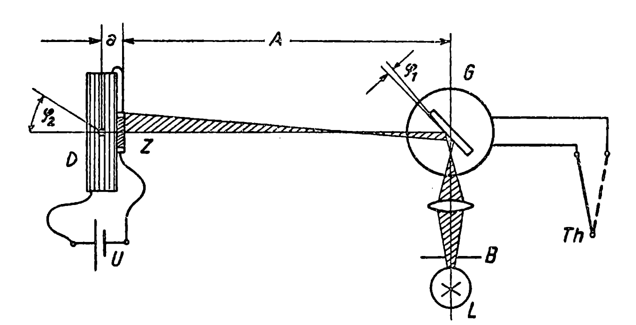


Abb. 32 Photozellenkompensator nach EDER-DRIESCHER

An Stelle der hochohmigen Vakuumphotozellen lassen sich nach EDER und DRIESCHER (*245*) für den Photozellenkompensator auch Photohalbleiterzellen aus *Kadmiumsulfid*-Einkristallen verwenden (s. Bd. I, S. 218), deren Innenwiderstand wesentlich geringer ist. Außerdem können diese Zellen mit sehr kleinen Spaltbreiten (0,1–1 mm) ausgeführt werden und geben daher bereits bei sehr geringen Galvanometerausschlägen eine ausreichende Kompensation. Ein auf die Verwendung solcher Photozellen ausgerichteter selbsttätiger Kompensator ist in Abb. 32 dargestellt. Dieser besteht aus der CdS-Zelle *Z*, die auf der Drehspule des Milliamperemeters *D* so befestigt ist, daß der Spalt der Zelle exzentrisch zur Drehachse sitzt. Zelle und Drehspule liegen hintereinander an der Stromquelle *U*. Die von einem Lämpchen *L* beleuchtete Rechteckblende *B* wird über den Spiegel des Galvanometers auf dem Spalt der Zelle *Z* so abgebildet, daß dieser nur teilweise beleuchtet wird. Der dadurch erzeugte Photostrom ist so gerichtet, daß bei richtiger Polung das Instrument *D* sich mit der Zelle aus dem Strahlengang herausdreht. Bei geeigneter Wahl der Instrumentengrößen läßt sich nachweisen und experimentell bestätigen, daß diese Methode eine Vergrößerung des Ausschlages φ_1 des Galvanometers *G* im Vergleich zum Ausschlag φ_2 des Anzeigeinstrumentes *D* liefert, die annähernd dem Quotienten der Abstände A/a entspricht und nur wenig von den Eigenschaften der Photozelle, der Instrumentenempfindlichkeit und der Batteriespannung *U* abhängt.

1.36 *Prüfung von Thermoelementen (791)*

Sowohl für den Hersteller als auch den Benutzer von Thermoelementen sind Prüf- und Untersuchungsverfahren entwickelt worden, die eine gleichmäßige und fehlerfreie Herstellung der in Frage kommenden Legierungen und reinen Metalle und damit eine verläßliche Temperaturmessung gewährleisten. Durch Vergleich mit Standardinstrumenten wird das Thermoelement nach der Internationalen Temperaturskala geeicht. Die hierbei in Frage kommenden Instrumente, Eichpunkte und Interpolationsgleichungen in den verschiedenen Temperaturbereichen sind in der nachfolgenden Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11

Temperatur-bereich	Thermometer	Eichpunkte bei 1 at		Interpolations-gleichung
$-190 \div 0°$	Pt-Widerstands-Thermometer	Sdpkt. v. O_2 Smpkt. v. Eis Sdpkt. v. H_2O Sdpkt. v. S	−182,97 0,000 100,00 444,60	$R = R_0 [1 + At + Bt^2 + C (t - 100) t^3]$
$0 \div 660°C$	Pt-Widerstands-Thermometer	Smpkt. v. Eis Sdpkt. v. H_2O Sdpkt. v. S	0,000 100,00 444,60	$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2)$
$660 \div 1063°C$	Pt-Pt-Rh-Thermo-element	Erstarrungsp. v. Sb v. Ag v. Au	 (630,5) 960,5 1063,0	$E = a + bt + ct^2$
Oberhalb v. 1063°	Opt. Pyro-meter	Erstarrungsp. v. Au	1063,0	$\ln \frac{J_2}{J_1} = \frac{C_2}{\lambda} \left(\frac{1}{1336} - \frac{1}{t + 273} \right)$

(R_t = Widerstand bei t°C, R_0 = Widerstand bei 0°C; A und B Konstante, J_2 monochrom. sichtbare Strahlung bei der Wellenlänge λ (cm) eines schwarzen Körpers bei t°C, J_1 dieselbe Strahlung am Au-Punkt, C_2 = 1,432 cm °K.)

1.361 Allgemeine Methoden

Um Thermoelemente nach der Internationalen Skala zu eichen, müssen ihre Angaben mit denen des Platin-Widerstandsthermometers im Bereich von — 190 bis 660°C übereinstimmen, im Bereich von 660 bis 1063°C werden sie mit dem Pt-PtRh-Thermoelement und oberhalb 1063°C mit optischen Pyrometern verglichen. Das genaueste Verfahren würde darin bestehen, den Vergleich mit den Primärinstrumenten in den genannten Bereichen durchzuführen. Da dieses Vorgehen meist einen viel zu großen meßtechnischen Aufwand erfordern und zu lange Zeit beanspruchen würde, werden Standardelemente nach der Internationalen Temperaturskala geeicht und die zu eichenden Thermoelemente mit diesen verglichen.

Die Beziehung zwischen Temperatur und Thermokraft eines homogenen Elementes ist eine bestimmte physikalische Eigenschaft, die nicht von den Einzelheiten des Meßverfahrens abhängt. Die Meßmethode wird nach der Art des Elementes, dem Temperaturbereich, der geforderten Genauigkeit, dem Elementenwiderstand und den verfügbaren Geräten ausgewählt.

Die bei der Eichung von Thermoelementen geforderte Genauigkeit schwankt zwischen 10^{-2} und 10°C. Die genauesten Eichmessungen im Bereich von — 190 bis 300°C werden durch unmittelbaren Vergleich mit einem Standard-Platin-Widerstandsthermometer in einem umgerührten Flüssigkeitsbad durchgeführt. Zwischen 300 und 660°C und auch unterhalb, wenn das Standard-Thermometer oder ein Flüssigkeitsbad nicht verfügbar sind, werden zur Eichung die Schmelz- und Siedepunkte sehr reiner Substanzen benutzt. Zwischen 660 und 1063°C dient das Pt–PtRh-Element, das bei den Schmelzpunkten von Sb, Ag und Au geeicht wurde, als Vergleichsinstrument. Oberhalb von 1063°C werden die grundlegenden Eichungen in einem schwarzen Körper durchgeführt, dessen Temperatur mit einem optischen Pyrometer (s. § 1.5) gemessen wird.

1.362 Prüfung der Homogenität

Die Thermospannung eines Elementes hängt von der Homogenität der Drähte in den Bereichen ab, in denen ein Temperaturgradient vorhanden ist. Die von einem inhomogenen Element gelieferte EMK ist nur dann von der Temperatur der heißen Lötstelle eindeutig abhängig, wenn der Inhomogenitätsbereich nicht einem Temperaturgradienten ausgesetzt ist. Für Präzisionsmessungen muß daher die Homogenität der Drähte gewährleistet sein oder untersucht werden.

Die von den Herstellern gelieferten Drähte werden nur in Ausnahmefällen einzeln geeicht und sind in den meisten Fällen homogen. Eine Prüfung der Homogenität erübrigt sich daher meist. Viel wichtiger ist es aber, bereits benutzte Elemente vor der Eichung hinsichtlich ihrer Homogenität zu prüfen, da ein Knicken oder Verdrillen eine dauernde Änderung der Thermospannung bewirken kann. Obwohl es für die Feststellung thermoelektrischer Inhomogenität einfache Methoden gibt, liefern diese kein quantitatives Maß und ergeben nicht den daraus für die Temperaturmessung resultierenden Fehler. Starke Inhomogenitätsspannungen lassen sich dadurch nachweisen, daß man die beiden Drahtenden mit einem empfindlichen Galvanometer verbindet und den Draht langsam durch eine Wärmequelle (Bunsenbrenner, elektrischer Ofen) zieht. Für allmählich verlaufende Änderungen der Thermospannung, für die dieses Verfahren nicht ausreicht, bildet man eine Drahtschleife, und führt diese in einen gleichmäßig erwärmten Ofen ein, an dessen Ende ein großer und definierter Temperaturgradient vorhanden ist. Taucht die Schleife z. B. 10 cm in den Ofen ein und liefert das Galvanometer einen Ausschlag, so ist dieser ein Maß für die Inhomogenität der 20 cm voneinander entfernten Drahtstücke. Ist ein homogenes Drahtstück gefunden, wird dieses an das zu untersuchende Drahtende gelötet und das Verfahren wiederholt. Hat man z. B. bei einem Pt-PtRh-Element an beiden Schenkeln bei 600°C Prüftemperatur eine Inhomogenitätsspannung von 10 μV festgestellt, so entspricht diese einem Temperatur-Meßfehler von der

Größenordnung 1°C bei 600°C, wobei sich die Wirkungen der Inhomogenitäten in den beiden Schenkeln addieren oder subtrahieren können, je nach dem Temperaturverlauf an der Meßstelle. HOFFMANN (*416*) hat an einer Reihe von unedlen Elementen mit einem 8 cm langen elektrischen Ofen die von Inhomogenitäten herrührenden Thermospannungen untersucht. Bei Eisen- und Konstantandrähten wurden bei 800°C 20 bis 50 μV, maximal auf kurzer Strecke + 70 bis — 90 μV gemessen. Nickelchromdrähte waren wesentlich inhomogener und wiesen „parasitäre" Thermospannungen von $\pm$ 200 μV auf, wodurch der Meßfehler $\pm$ 1% betragen kann (*20*).

Von FUSCHILLO (*292*) ist neuerdings eine Methode angegeben worden, welche die Nachteile vermeidet, die sich bei der Prüfung der Homogenität nach WHITE (*984*) und GIAUQUE, BUFFINGTON und SHULZE (*308*) mit Hilfe der „Schleifenmethode" einstellen. Bei diesen Verfahren läuft der Draht durch ein *U*-Rohr in einem Flüssigkeitsbad, das zwar einen großen Temperaturgradienten an zwei durch eine konstante Entfernung getrennten Stellen hervorruft, aber nicht die Lokalisierung eines kleinen Inhomogenitätsbereichs gestattet. Nach FUSCHILLO lassen sich diese Schwierigkeiten umgehen, wenn ein „Bezugsgradient" an einer bestimmten Stelle angelegt wird und die Inhomogenitätsspannung einer beliebigen Drahtstelle damit verglichen wird. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Abb. 33 dargestellt. Der zu untersuchende Draht wird ohne mechanische Spannung auf einen kurzen Holzzylinder *Z* aufgespult, der mit einem Klebstreifen umwickelt ist. Ein Pyrex-Rohr *R* dient als Achse und zur Befestigung. Der abgespulte Draht läuft durch ein dünnes, *J*-förmiges Pyrex-Rohr *P*, in dem sich an der Stelle *B* der „bewegliche" Temperaturgradient einstellt. Die ganze Anordnung ist in einem DEWAR-Gefäß untergebracht, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Zwischen den beiden Drahtenden wird nun die durch Inhomogenitäten hervorgerufene Differenzspannung entsprechend dem festen Temperaturgradienten bei *A* und dem beweglichen bei *B* gemessen und eignet sich daher zur Lokalisierung einer Inhomogenität.

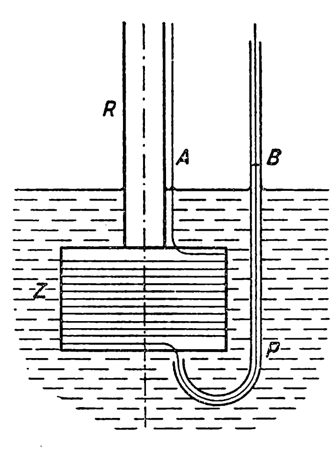


Abb. 33 Prüfung der Inhomogenität

Ausglühen. Obwohl Thermoelementendrähte von den Herstellerfirmen wärmebehandelt werden, wird vielfach vor dem Eichen eine Wärmebehandlung oder „Stabilisierung" empfohlen, auch wenn das Element bereits benutzt wurde. Zu diesem Zweck wird der ganze Draht lose zwischen zwei Klemmen aufgehängt und elektrisch erhitzt, wobei die Temperatur pyrometrisch gemessen wird. Bei Platin verschwinden die größten mechanischen Spannungen bereits nach einigen Minuten bei 1400 bis 1500°C, doch ist eine Fortsetzung der Behandlung bis zu mehreren Stunden zu empfehlen. Allerdings tritt gleichzeitig durch Rekristallisation ein unerwünschtes Kornwachstum auf, das die mechanische Festigkeit herabsetzt.

1.363 Prüfung von Thermoelementen-Materialien

Zur Prüfung der Thermoelement-Materialien werden diese mit einem stabilen und reproduzierbaren Material verglichen. Bei tiefen Temperaturen eignet sich Kupfer, für den ganzen in Frage kommenden Temperaturbereich ist chemisch reines Platin besser. In Tabelle 12 ist die mittlere Thermospannung pro °C verschiedener Materialien gegen Platin angegeben.

Tabelle 12 Mittlere Thermospannung einiger Metalle gegen Platin

Material	Temperatur °C	mittlere Thermospannung μV/° C
Pt - 10% Rh	1000	11,5
Pt - 13% Rh	1000	13,0
Chromel	870	31,7
Alumel	870	8,7
Eisen	600	11,4
Konstantan	600	47,0
Konstantan	100	37,0
Kupfer	100	9,25

Platin. Die EMK von Thermoelementen-Platin gegen spektroskopisch reines Standard-Platin ist bei 1200°C gewöhnlich kleiner als 100 μV, weshalb die Temperatur der heißen Lötstelle nur auf 25°C bestimmt zu werden braucht, um eine Genauigkeit von 2μV zu erreichen.

Platin-Rhodium. Nach Tabelle 12 muß die Temperatur auf $\pm$ 1,5°C bekannt sein, um die EMK eines Platin–Platin-Rhodium-Elementes auf $\pm$ 20μV zu eichen.

Unedle Metalle. Obwohl die Thermospannungen der unedlen Metalle (Alumel, Chromel, Konstantan, Kupfer, Eisen) auf Platin bezogen werden, ist es nicht erforderlich, jede Probe mit Platin zu vergleichen. Unedle Thermoelementendrähte sollten für die Eichung ähnlicher Metalle nur einmal verwendet werden, wenn höchste Genauigkeit gefordert wird, da bei höheren Temperaturen sich Änderungen und Inhomogenitäten einstellen.

Geglühtes Kupfer ist in seinen thermoelektrischen Eigenschaften sehr gleichmäßig und wird oft als Standard für die Eichung unterhalb von 300°C benutzt. In Tabelle 13 ist die Thermospannung von geglühtem Elektrolyt-Kupfer gegen Standard-Platin angegeben.

Tabelle 13 EMK von Elektrolyt-Kupfer gegen Standard-Platin

Temp. (°C)	EMK (μV)	Temp. (°C)	EMK (μV)
–200	–194	100	766
–150	–354	150	1265
–100	–367	200	1831
– 50	–242	250	2459
0	0	300	3145
+ 50	+340	350	3885

1.364 Spezielle Eichverfahren *(39)*

Die allgemeinen Verfahren zur Eichung von Thermoelementen verschiedener Bauart und die Beschreibung der hierfür in Frage kommenden Geräte und Thermostaten werden in § 1.9 eingehend behandelt. An dieser Stelle sollen nur spezielle Eichmethoden für Thermoelemente erwähnt werden, die nicht auf andere Thermometertypen übertragbar sind.

Von besonderer Bedeutung ist die Eichung von Platin–Platin-10%-Rhodium-Elementen an den Fixpunkten, um die Internationale Temperaturskala zwischen 660 und 1063°C zu verwirklichen. Durch eine solche Eichung zusammen mit den Extrapolationsverfahren läßt sich die Temperatur-EMK-Beziehung mit einer Genauigkeit von etwa 2°C bei 1500°C angeben. Die Eichung an einigen ausgewählten Punkten unterhalb von 660°C garantiert im Bereich von 0 bis 1100°C eine Genauigkeit von einigen Zehntel °C.

Eichung durch Fixpunkte

Als Fixpunkte für die Temperatureichung dienen sowohl Siede- als auch Erstarrungspunkte chemisch reiner Stoffe. Wird die EMK eines Thermoelementes an einem Erstarrungspunkt gemessen, so ist die Beobachtungszeit auf die Erstarrungsperiode beschränkt, wonach bei wiederholter Messung das Material wieder geschmolzen werden muß. Im Falle des Siedepunktes ist eine solche zeitliche Beschränkung nicht vorhanden, da während des ganzen Siedevorganges kontinuierlich gemessen werden kann. Andererseits erübrigt sich bei der Erstarrungstemperatur die Luftdruckmessung, auch sind die Apparaturen einfacher und liefern eine größere Genauigkeit.

In Tabelle 14 sind die zur Eichung von Thermoelementen gebräuchlichen Fixpunkte und deren Korrekturen bei veränderlichem Luftdruck zusammengestellt (vgl. auch § 1.9).

Die Thermospannung eines homogenen Thermoelementes am Erstarrungspunkt eines Metalles ist konstant und reproduzierbar, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

a) das Thermoelement muß vor Verunreinigungen geschützt sein;

b) das Element muß genügend tief in die Metallschmelze eintauchen, Wärmezu- oder -abfluß zur oder von der Lötstelle längs der Drähte und dem Schutzrohr ist zu vermeiden;

c) die Bezugslötstelle muß auf konstanter und reproduzierbarer Temperatur sein;

d) die Metallschmelze muß chemisch rein sein;

e) das Metall muß während des Erstarrens auf etwa konstanter Temperatur gehalten werden.

Die Temperatur der Bezugslöstelle läßt sich leicht und sehr genau durch ein Eisbad verwirklichen, das in einem weiten Dewar-Gefäß aus geschabtem Eis und destilliertem Wasser hergestellt wird. Die elektrische Verbindung zwischen einem Thermoelementendraht und der Kupferzuleitung läßt sich durch ein dünnes Glasrohr bewerkstelligen, das einen Quecksilbertropfen enthält.

Tabelle 14 Fixpunkte nach der Intern. Temp.-Skala (°C)

Thermometrischer Fixpunkt	Eichpunkte primäre	Eichpunkte sekundäre	Luftdruck-Korrektur
Sdpkt. v. O_2	-182,97		$t_p = t_{760} + 0{,}0126\,(p - 760) - 0{,}0000065\,(p - 760)^2$
Sublim.-P. von CO_2		-78,5	$t_p = t_{760} + 0{,}1443\,(t_p + 273{,}2) \times \log\left(\frac{p}{760}\right)$
Erstpkt. von Hg		-38,37	
Smpkt. v. Eis	0,000		
Sdpkt. v. H_2O	100,000		$t_p = t_{760} + 0{,}0367\,(p - 760) - 0{,}000023\,(p + 760)^2$
Sdpkt. von Naphthalin		217,96	$t_p = t_{760} + 0{,}208\,(t_p + 273{,}2) \times \log\left(\frac{p}{760}\right)$
Erstpkt. von Sn		231,9	
Erstpkt. von Cd		320,9	
Erstpkt. von Pb		327,35	
Erstpkt. von Zn		419,48	
Sdpkt. von S	444,60		$t_p = t_{760} + 0{,}0909\,(p - 760) - 0{,}000048\,(p - 760)^2$
Erstpkt. von Sb		630,5	
Erstpkt. von Al		778,8	
Erstpkt. von Ag	960,5		
Erstpkt. von Au	1063,0		
Erstpkt. von Cu		1083	
Erstpkt. von Pd		1555	
Erstpkt. von Pt		1773	

Als Schmelztiegel werden gewöhnlich Tiegel aus reinem *Graphit* benutzt, die in jeder gewünschten Form herstellbar sind. Bei hohen Temperaturen liefern die bei der Oxydation sich bildenden Gase eine reduzierende Atmosphäre, die zum Schutz des geschmolzenen Metalls erforderlich ist. Porzellanrohre und andere Silizium enthaltende Tiegelstoffe eignen sich nicht für Aluminium, da es angegriffen wird. Aluminium wird in einem Graphittiegel geschmolzen und das Porzellanschutzrohr mit einer sehr dünnen Graphitschutzschicht überzogen. In Abb. 34 ist die Anordnung eines Aluminiumofens dargestellt. In den Graphitofen *O* taucht ein dünnwandiges Graphitrohr *R*, das in eine Spitze ausläuft, und in das das Schutzrohr des Thermoelementes *Th* sehr genau paßt. Durch das Gewicht des Ofendeckels wird das Graphitrohr mit der Spitze auf den Tiegelboden gedrückt.

Beim Eichen eines Thermoelementes am Erstarrungspunkt, wird dieses sehr langsam in das geschmolzene Metall getaucht. Die Metallschmelze wird auf

eine Temperatur etwa 10°C oberhalb des Schmelzpunktes gebracht und dann langsam abgekühlt. In regelmäßigen Zeitabständen wird die EMK beobachtet und graphisch dargestellt. Der waagerechte Teil der Abkühlungskurve entspricht dann dem Erstarrungspunkt des Metalls. Antimon und Zinn neigen zur Unterkühlung und müssen daher gerührt werden.

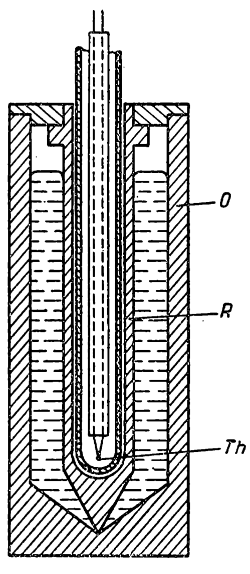
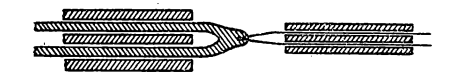


Abb. 34 Schmelzofen für Aluminium

Schmelzpunkte eignen sich besonders dann zur Eichung, wenn nur eine geringe Menge des Materials vorliegt. Bei der von Hoffmann und Meissner (*418*) vorgeschlagenen *Drahtmethode* werden die Thermodrähte durch ein Schutzrohr mit zwei Bohrungen gezogen und mit einem kurzen Stück des Schmelzpunkt-Materials in Drahtform von etwa demselben Durchmesser an der warmen Lötstelle verschweißt. Die Länge des kurzen Drahtstückes ist nicht kritisch, soll aber mindestens 1 mm betragen. Diese Lötstelle wird vorsichtig in einen gleichmäßig erwärmten Ofen gebracht und dessen Temperatur langsam gesteigert. Ist der Schmelzpunkt erreicht, so bleibt die Thermospannung für einen Bruchteil einer Minute konstant und stellt den gesuchten Eichpunkt dar. Diese Methode wird am häufigsten mit *Gold* als Fixpunkt angewandt und liefert auf 0,1°C dieselben Werte wie beim Erstarrungsverfahren. *Palladium* eignet sich hierfür weniger, da es leicht oxydiert, wie überhaupt leicht oxydierende Metalle unzweckmäßig sind. Besonders bei unedlen Metallen ist es nicht erforderlich, den Schmelzdraht mit den heißen Lötstellenenden zu verschweißen oder zu verlöten. Es genügt meist, diesen um die Drahtenden herumzuwickeln.

Eichung durch Vergleich

Der Vergleich eines Thermoelementes mit einem Standardelement ist für die meisten Zwecke völlig ausreichend und bequem durchzuführen. Meßfehler werden vermieden, wenn die Lötstelle dieselbe Temperatur wie die Lötstelle des Standardelementes oder das Rohr eines Widerstands- oder Quecksilberthermometers besitzt. Beim Vergleich von zwei Thermoelementen befestigt man diese


Abb. 35 Eichung von Thermoelementen

in zwei Bohrungen in einem Kupfer- oder Nickelblock; man kann sie auch zusammenschweißen, wie dies in Abb. 35 dargestellt ist. Die Vergleichsmessungen werden bei steigender und dann sinkender Temperatur vorgenommen, wobei darauf zu achten ist, daß Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit etwa gleich groß sind, um Mittelwerte bilden zu können. Die Thermoelemente sind mit Porzellanrohren geschützt und isoliert. Es ist wesentlich, daß zwei Thermo-

elementenkreise und zwei getrennte Kompensatoren benutzt werden; die beiden Galvanometerausschläge werden am besten auf *einer* Skala abgebildet.

Interpolationsverfahren zwischen den Eichpunkten

Nach der Eichung des Thermoelementes an verschiedenen Fixpunkten ist es erforderlich, eine einfache Beziehung zwischen Temperatur und der Thermospannung anzugeben. Die Zwischenwerte lassen sich entweder graphisch oder durch empirische Gleichungen finden, wobei die erreichbare Genauigkeit mit der Zahl der Meßpunkte zunimmt.

Für den Bereich 660 bis 1063°C mit Platin–Platin-Rhodium-Thermoelementen ist die Interpolationsmethode in der Internationalen Temperaturskala festgelegt. Es wird eine Gleichung der Form $E = a + bt + ct^2$ benutzt, worin a, b und c Konstanten sind, die durch Eichung am Gold-, Silber- und Antimonpunkt bestimmt werden. Durch Hinzunahme des Zink-Erstarrungspunktes und Benutzung einer kubischen Beziehung läßt sich der Temperaturbereich auf 400°C ausdehnen und liefert auf 0,1°C genaue Resultate. In Tabelle 15 sind die Eichverfahren und erreichbaren Genauigkeiten für eine Anzahl von Thermoelementen zusammengestellt.

Für Temperaturen außerhalb des Bereichs 660 bis 1063°C liefern graphische Auftragung und empirische Gleichungen denselben Genauigkeitsgrad.

Tabelle 15 Eichverfahren und Genauigkeiten von Thermoelementen

Art des Thermoelementes	Temperaturbereich (°C)	Eichverfahren	Genauigkeit an Beobachtungspunkten	Unsicherheit der interpolierten Werte
Pt-Pt 10% Rh	600 ÷ 1063	Int. Temp.-Skala, Erstpkt. von Sb, Ag, Au	0,2	0,2
Pt-Pt 10% Rh	0 ÷ 1500	Erstpkt. von Sn, Zn, Al, Cu	0,2	0,5 (bis 1100°) 2,0 (bis 1500°)
Chromel-Alumel	0 ÷ 1200	Vergleich mit Standard-E. alle 100°	1,0	2,0
Chromel-Alumel Eisen-Konst.	– 190 ÷ 350	Vergl.m.Stand.-Wid.-Therm. alle 60° oder Fix.-P.	0,1	0,5
Kupfer-Konst.	0 ÷ 300	Vergl.m. Stand.-Wid.-Therm. alle 100°	0,1	0,2
Kupfer-Konst.	0 ÷ –190	Sublpkt. v. CO_2 u. Sdpkt. v. O_2	0,1	0,3

Zur Erleichterung der Interpolation werden als Ordinaten die Differenzen zwischen den beobachteten Werten der EMK und denen aus der 1. Näherungsbeziehung $E = 10\,t$ (μV) und als Abszissen die Thermospannungen aufgetragen. Aus der Kurve wird für dazwischenliegende Punkte die Differenz entnommen und zu $10\,t$ addiert, um die Werte für die entsprechende Temperatur zu erhalten, bei der die Unsicherheit in den interpolierten Werten viel geringer ist, als wenn die EMK direkt gegen die Temperatur aufgetragen wird. Wenn man weiterhin die Differenzen gegen eine willkürliche Bezugstabelle, deren Werte schon nahezu die richtige EMK-Temperaturbeziehung des betreffenden Thermoelemententyps wiedergeben, aufträgt, werden die Maximaldifferenzen höchstens einige °C betragen. Je genauer die Bezugstabelle der wirklichen Eichkurve entspricht, um so weniger Eichpunkte sind erforderlich. Als Beispiel sind in Tabelle 16 die beobachteten Werte eines Platin–Platin-10%-Rhodium-Elementes gegen die aus der Gleichung

$$E = -335{,}4 + 8{,}3087\,t + 0{,}0016106\,t^2$$

errechneten Werte aufgetragen und in Spalte 3 die Differenzen angegeben.

Tabelle 16 Thermospannung des Pt—Pt-Rh-Elementes

Temperatur (°C)	beob. EMK μV	berechn. EMK μV	Differenz μV
0,0	0,0	0,0	0,0
100,0	644,0	643,0	− 1,0
231,9	1712,0	1709,0	− 3,0
327,35	2570,7	2566,6	− 4,1
419,48	3441,8	3436,3	− 5,5
630,5	5543,5	5535,0	− 8,5
700,0	6269,9	6260,0	− 9,9
800,0	7342,4	7330,0	−12,4
900,0	8447,0	8433,3	−13,7
960,5	9131,0	9117,0	−14,0
1000,0	9583,9	9569,0	−14,9
1063,0	10316,7	10301,0	−15,7

Auf dieselbe Weise läßt sich zwischen der Temperatur und der Thermospannung des Kupfer-Konstantan-Elementes im Bereich — 200 und + 300°C eine recht genaue Beziehung finden. Die erreichbare Genauigkeit hängt natürlich von der Stabilität des Konstantans oberhalb 200°C ab und wird bei dickeren Drähten größer.

1.365 Einfluß der Temperatur der Nebenlötstelle

Es ist nicht immer möglich, die Nebenlötstelle bei der Eichung und Ausführung der Messung auf konstanter Temperatur zu halten. Befindet sich die Nebenlötstelle auf der Temperatur t_1, so wird nicht die Thermospannung $E(t)$, sondern $E(t) - E(t_1)$ gemessen. Aus der Eichkurve läßt sich dann die dazugehörige

Temperaturdifferenz ablesen. Da $E(t) = f(t)$ eine beliebige Funktion von t sein kann, so ergibt sich

$$f(t) = E + f(t_1).$$

Ist t_1 klein gegen t, kann man näherungsweise

$$E = f(t) - f(t_1) = f(t - xt_1) = f(t) - xt_1 \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) \qquad (1/69)$$

setzen, mit

$$x \approx \frac{(\partial f/\partial t)_{t_1}}{\partial f/\partial t}$$

und zu dem aus der Tabelle entnommenen Wert von E den Betrag $x \cdot t_1$ addieren. Bei dem Element Pt-PtRh ist für $t = 1000°C$ und $t_1 = 20°C$ der Faktor $x \approx 0{,}5$.

Für technische Temperaturmessungen besteht der Wunsch, Thermoelemente zu verwenden, bei denen auf die Temperatur der Nebenlötstelle überhaupt keine Rücksicht genommen zu werden braucht, d. h., bei denen zwischen 0 und etwa 50°C die Thermokraft Null ist. Nach ROHN (*794*) besitzt das Element (90 Ni + 10 Cu) gegen (90 Ni + 10 Fe) bei 200°C die Thermospannung Null und erreicht unterhalb dieser Temperatur höchstens 0,2 mV, während sie bei 800°C 13 mV beträgt. Für einen kleinen Temperaturbereich der Nebenlötstellen läßt sich deren Einfluß auch automatisch kompensieren. Eine solche Schaltung für die Ausschlagsmethode ist in Abb. 36 dargestellt. In Reihe mit dem Thermoelement ist ein Widerstand R_1 mit kleinem Temperaturkoeffizienten, parallel dazu ein Widerstand R mit großem Temperaturkoeffizienten geschaltet. Beide Widerstände befinden sich auf der Temperatur der Nebenlötstelle t_0. Ist der Widerstand des Galvanometerkreises groß gegen den des Thermoelementes, so liegt an R die Spannung

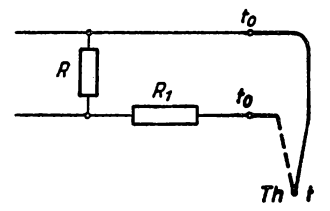


Abb. 36 Kompensation der Temperatur der Nebenlötstelle

$$E' = E\,\frac{R}{R + R_1}.$$

Steigt die Temperatur der Nebenlötstelle, so wird E kleiner und R größer. Die Kompensation ist vollkommen, wenn

$$\frac{\partial R}{\partial t_0} = \frac{R}{R_1} \cdot \frac{\partial R_1}{\partial t_0} - \frac{R}{R_1}(R + R_1)\frac{\partial E}{\partial t_0}. \qquad (1/70)$$

1.4 Widerstandsthermometer

1.41 *Allgemeines*

Der elektrische Widerstand der meisten Metalle vergrößert sich mit der Temperatur ziemlich stark (39% für Platin zwischen 0 und 100°C) und kann daher als Meßgröße für die Temperatur benutzt werden. Dazu kommt, daß die Messung des elektrischen Widerstandes mit großer Genauigkeit durchgeführt wer-

den kann. Eine exakte Temperaturmessung nach diesem Verfahren hängt also nur noch von einer geeigneten Beziehung zwischen Widerstand und Temperatur ab. Bereits Wilhelm v. SIEMENS führte 1871 ein Platinwiderstandsthermometer als Temperaturmeßgerät vor, das jedoch noch keine reproduzierbaren Angaben lieferte, da sich der Drahtwiderstand laufend änderte. Erst seit CALLENDAR (1887) sind die wichtigsten Grundzüge für die Konstruktion eines Widerstandsthermometers, der Meßverfahren und der Widerstands-Temperatur-Beziehung bekannt.

Das Platin-Widerstandsthermometer ist heute das führende Instrument für exakte Temperaturmessung im Gebiet von — 190 und 630°C und dient als Standardgerät für die Verwirklichung der Internationalen Temperaturskala in diesem Bereich. Gegenüber dem Flüssigkeitsthermometer hat es den Vorteil, daß die angezeigten Meßwerte keiner Fadenkorrektur (s. § 1.233) bedürfen, und auch Kaliberfehler und Eispunktdepression fortfallen. Außerdem besteht beim Platinthermometer zwischen Widerstand und Temperatur eine sehr einfache Beziehung, die die Eichung stark erleichtert. Andererseits bedarf es einer umfangreichen und nicht leicht transportablen Einrichtung für die Messung des Widerstandes, die aus einer Stromquelle, Präzisionswiderständen und einem Galvanometer besteht.

Mit Hilfe des Widerstandsthermometers läßt sich in sehr engen und beliebig wählbaren Temperaturbereichen eine sehr hohe Meßempfindlichkeit von 0,001° und darunter erzielen. Gegenüber dem Thermoelement besitzt es den Nachteil, daß die Widerstandswicklung immer eine bestimmte Fläche oder ein Volumen einnehmen muß, also keine punktförmigen Messungen möglich sind und für die Widerstandsbestimmung eine Stromquelle erforderlich ist. Andererseits eignet sich das Widerstandsthermometer besonders gut zur Bestimmung der Mitteltemperatur ungleichförmiger Temperaturfelder, wie z.B. in Rohrleitungen und bei Strömungsmessungen, weil der Widerstandsdraht im ganzen Querschnitt ausgespannt werden kann. Auch die Messung schnell veränderlicher Temperaturen in strömenden Gasen ist mit sehr dünnen Widerstandsdrähten möglich.

In ähnlicher Weise wie beim Thermoelement ist beim Widerstandsthermometer eine elektrische Fernübertragung des Meßwertes möglich.

1.42 *Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes* (*488*)

Nach der Elektronentheorie der Metalle (*49*) stellt man sich die elektrische Leitung im Metallionengitter durch Elektronen vor, die nicht mehr den einzelnen Metallatomen angehören, sondern als „*Elektronengas*" sich zwischen den Atomrümpfen bewegen können. Im Mittel entfällt auf ein Metallion auch ein Elektron. Infolge eines angelegten elektrischen Feldes wandern die Elektronen durch das Metallgitter und geben einen Teil ihrer kinetischen Energie in Form von JOULEscher Wärme an das Gitter ab. Mit wachsender Temperatur nimmt die Amplitude der Gitterschwingung und damit die Wahrscheinlichkeit von Gitterstößen zu, d.h., der elektrische Widerstand wird größer. Die quantentheoretische Durchrechnung des Durchgangs von Elektronen, die der FERMI-DIRAC-Statistik gehorchen, führt für den elektrischen Widerstand auf die

GRÜNEISENsche Formel

$$R = \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \int\limits_0^{\Theta/T} \frac{x^5\,dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \tag{1/71}$$

worin T die absolute Temperatur, Θ die *DEBYEsche charakteristische Temperatur* des Metalls ist. Da sich bei hohen Temperaturen das Integral dem Wert $\frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4$ nähert, wird der Widerstand der Temperatur proportional. Für sehr kleine Temperaturen wird das Integral konstant und der Widerstand der 5. Potenz der absoluten Temperatur proportional.

Dieser theoretische Befund wurde für viele reine Metalle weitgehend bestätigt. Bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb von 1°K allerdings nimmt für die nicht supraleitenden Metalle der Widerstand zu, wie aus den Ergebnissen von DE HAAS, CASIMIR, DE BOER und VAN DEN BERG (*360*) hervorgeht. Auch MEISSNER und VOIGT (*640*) fanden schon früher Metalle, bei denen der Widerstand nach einem Minimum wieder ansteigt, wobei es sich jedoch um nicht sehr reine Proben handelte.

MATHIESSENsche Regel

Bei Metallen verschiedenen Reinheitsgrades und verschiedener mechanischer und thermischer Vorbehandlung wird bei beliebiger Temperatur zwischen 0 und 100°C der spezifische Widerstand ϱ um so geringer, je größer der Temperaturkoeffizient $\beta = \frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dT}$ ist. Das Produkt

$$\beta \cdot \varrho = \frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dT}\varrho = \frac{d\varrho}{dT} = \text{const}$$

wird bei gegebener Temperatur von Art und Größe der Verunreinigung und Verformung unabhängig. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ϱ ist demnach für jedes Metall eine von Verunreinigungen unabhängige Funktion

$$\frac{d\varrho}{dT} = f(T),$$

die durch Integration nach T zur Folgerung

$$\varrho_T = F(T) + \zeta \tag{1/72}$$

führt. Hiernach setzt sich der spezifische Widerstand aus einem Beitrag thermischer Herkunft und einem konstanten Widerstand, der durch Gitterbaufehler erzeugt wird, zusammen, d.h.

$$\varrho = \varrho_{\text{therm}} + \varrho_{\text{strkt}}. \tag{1/72 a}$$

Der erste Anteil strebt mit abnehmender Temperatur dem Wert Null zu, der zweite läßt sich durch weitgehende Reinigung und Vergütung des Materials

verringern. In Abb. 37 sind die Widerstandswerte verschieden reiner Goldproben nach Messungen von MEISSNER (*627*) bei sehr tiefen Temperaturen aufgetragen. Durch Parallelverschiebung der Kurven läßt sich der Widerstand einer idealen Probe finden.

Die sich aus diesen Betrachtungen für die Widerstandsthermometrie ergebenden Folgerungen sind sehr weitgehend. Zunächst ist zu erkennen, daß ein Widerstandsthermometer bei sehr tiefen Temperaturen zwar einen sehr großen

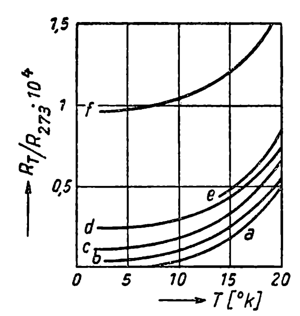


Abb. 37 Widerstand von Gold nach MEISSNER.
a) ideal, b) Einkristall, c) Golddraht nach MEISSNER, d–f Messungen in Leiden

Temperaturkoeffizienten aufweist, jedoch große Anforderungen hinsichtlich Reinheit und Güte gestellt werden müssen. Auch für Widerstandsthermometer im gewöhnlichen Temperaturbereich muß der Widerstandsdraht aus sehr reinen Metallen bestehen und darf keinen mechanischen und thermischen Veränderungen bei der Herstellung und Anwendung des Thermometers unterworfen werden. Die Konstanz der Widerstands-Temperaturkurve hängt weitgehend davon ab, ob Strukturstörungen beim Aufwickeln des Drahtes und der Konstruktion des Drahtträgers vermieden werden.

1.43 *Werkstoffe für Widerstandsthermometer*

1.431 Grundsätzliches

Als Widerstandsmaterialien für die Temperaturbestimmung kommen nur Stoffe mit hohem Temperaturkoeffizienten in Frage, die ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften in dem zu messenden Temperaturbereich nicht ändern und sich in großer Reinheit und gleichbleibender Güte herstellen lassen. Ferner soll sich der Widerstand mit der Temperatur stetig ändern, keine Hysteresiserscheinungen aufweisen und druckunempfindlich sein. Der spezifische Widerstand soll wenn möglich groß sein, um auf kleinstem Raum große Widerstände unterbringen zu können.

Der Widerstand von Metallen und Legierungen nimmt mit der Temperatur im allgemeinen zu, während er bei Halbleitern und Elektrolyten mit der Temperatur meist abnimmt. Der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100°C

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{R_{100} - R_0}{100} \qquad (1/73)$$

wird also für Metalle positiv, für Halbleiter und Elektrolyte negativ. In Abb. 38 sind Temperatur-Widerstandskurven verschiedener Materialien aufgetragen; in Tabelle 17 sind die Verwendungsbereiche, Meßdaten und spezifischen Widerstände einer Reihe von Materialien zusammengestellt.

Tabelle 17 Widerstandskoeffizient einiger Metalle

Material $10^6 \cdot \varrho_0$ (Ω cm) Temp. (°C)	Platin 9,8	Nickel 6,4	Kupfer 1,56	Eisen 8,6
−200	0,178	—	0,117	—
−100	0,599	—	0,557	—
0	1,000	1,000	1,000	1,000
100	1,385	1,663	1,431	1,650
200	1,757	2,501	1,862	2,464
300	2,118	3,611	2,299	3,485
400	2,465	4,847	2,747	4,716
500	2,800	5,398	3,210	6,162
600	3,124	5,882	3,695	7,839

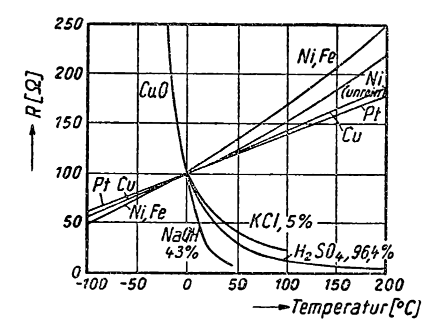


Abb. 38 Elektrischer Widerstand von Metallen, Halbleitern und Elektrolyten

1.432 Platin-Widerstandsthermometer

Platin erfüllt die an ein Widerstandsthermometer zu stellenden Forderungen am besten, da es chemisch widerstandsfähig ist, einen hohen Schmelzpunkt (also auch eine hohe Rekristallisationstemperatur), ferner einen verhältnismäßig hohen spezifischen Widerstand besitzt und die Beziehung zwischen Widerstand und Temperatur einfach ist.

Callendar stellte als erster zwischen dem Widerstand R_t und der Temperatur t die quadratische Gleichung

$$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2) \qquad (1/74)$$

auf, aus der man aus R_0, dem Widerstand am Eispunkt und den Werten R_1 und R_2 bei zwei weiteren (möglichst weit voneinander entfernten) Temperaturen

$$A = \frac{1}{t_2 - t_1}\left(\frac{R_1 - R_0}{R_0} \cdot \frac{t_2}{t_1} - \frac{R_2 - R_0}{R_0} \cdot \frac{t_1}{t_2}\right)$$

und

$$B = \frac{1}{t_2 - t_1}\left(\frac{R_1 - R_0}{R_0} \cdot \frac{1}{t_2} - \frac{R_2 - R_0}{R_0} \cdot \frac{1}{t_2}\right)$$

berechnet. Für reines Platin findet man mit $A = 3{,}98 \cdot 10^{-3}$ und $B = -5{,}8 \cdot 10^{-7}$.

$$t = +\,3431 - 1313\sqrt{7{,}828 - \frac{R_t}{R_0}}\,.$$

CALLENDAR definierte ähnlich wie beim Gasthermometer die „Platin-Temperatur" t_p durch die Beziehung

$$t_p = 100\,\frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{R}{R_0} - \frac{1}{\alpha}\,, \tag{1/75}$$

wenn man nach Gleichung (1/73) den mittleren Temperaturkoeffizienten α einsetzt. Mit Hilfe einer zweiten Konstanten δ erhält man den Unterschied zwischen der wahren Temperatur t und der Platintemperatur t_p zu

$$t - t_p = \delta\left[\left(\frac{t}{100}\right)^2 - \left(\frac{t}{100}\right)\right]. \tag{1/76}$$

Die Konstanten A und B der Gleichung (1/74) lassen sich dann durch α und δ wie folgt ausdrücken

$$A = \alpha\left(1 + \frac{\delta}{100}\right); \quad B = -\,\alpha \cdot \frac{\delta}{10000}\,.$$

Damit wird aus den Gleichungen (1/75) und (1/76)

$$t = \frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0} \cdot 100 + \delta\,\frac{t}{100}\left(\frac{t}{100} - 1\right). \tag{1/77}$$

Nach den Internationalen Vereinbarungen ist es gestattet, die zwischen 0 und 630°C gültige quadratische Formel bis etwa — 30°C zu verwenden, die aber bereits bei — 100° eine um 0,2° zu tiefe Temperatur angibt. Nach einem Vorschlag von VAN DUSEN (*229*) setzt man im Bereich 0 bis — 190°C die Interpolationsformel

$$R_t = R_0\,[1 + A \cdot t + B \cdot t^2 + C \cdot (t - 100)\,t^3]\,, \tag{1/78}$$

deren Konstanten C durch Eichung am Sauerstoffsiedepunkt ($t = -182{,}97°C$) und A und B am Wasser- und Schwefelsiedepunkt ohne Berücksichtigung von C bestimmt werden. Es ergeben sich die folgenden Werte:

$$A = +3{,}9821 \cdot 10^{-3}$$
$$B = -5{,}862 \cdot 10^{-7}$$
$$C = -4{,}351 \cdot 10^{-12}.$$

Mit Hilfe eines von BUERSCHAPER (*121*) angegebenen Verfahrens lassen sich einfach und in kurzer Zeit Widerstands-Temperatur-Tabellen ausrechnen.

Die Gleichung (1/78) hat sich zwar bewährt, ist aber mathematisch nicht ganz befriedigend, da ober- und unterhalb des Eispunktes zwei verschiedene 3. Differentialquotienten $\frac{d^3R}{dt^3}$ auftreten. Nach MOSER (*671*) kann man statt der Konstanten C eine mit der Temperatur stark veränderliche Größe $\frac{C'}{10^t + 1}$ einführen, die schon dicht unterhalb von 0°C den Wert C' und oberhalb von 0° den Wert Null besitzt.

Von HEUSE und OTTO (*405*) wurde die Internationale Skala zwischen 0 und − 183°C mit der thermodynamischen Skala bzw. mit der Skala des idealen Gasthermometers verglichen. Es zeigte sich, daß die Internationale Skala tiefer als die thermodynamische liegt und bei − 80°C eine maximale Abweichung von 0,04°C vorhanden ist. KEESOM und DAMMERS (*517*) kamen zu ähnlichen Ergebnissen, fanden aber zwischen − 120 und − 183°C um 0,01 bis 0,02° zu hohe Temperaturen. Aus diesem Grund wurde der Gültigkeitsbereich der Formel (1/78) durch den Sauerstoffpunkt begrenzt.

Über die Verwendung des Platinthermometers unterhalb von − 183°C wird in § 1.64 näher eingegangen.

Platinthermometer für hohe Temperaturen (*735*)

Aus Messungen von INGOLD (*454*), WALDNER und BURGESS (*953*) sowie HARKER (*371*), die ihre Versuche bis weit über 1000°C ausdehnten, geht hervor, daß die quadratische Beziehung (1/74) noch weit oberhalb des Schwefelsiedepunktes mit überraschender Genauigkeit gültig ist. MOSER (*671*) findet nach dieser Formel bei 1000°C um 1 bis 2°C zu niedrige Werte und benutzt zwischen 0 und 1063°C die Gleichung 3. Grades

$$t = 100\,\frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0} + \delta\,\frac{t}{100}\left(\frac{t}{100} - 1\right) + \gamma\,\frac{t}{100}\left(\frac{t}{100} - 1\right)\cdot\left(\frac{t}{444{,}6} - 1\right),$$

deren Konstante γ am Goldpunkt zu bestimmen ist. Die Konstante δ entspricht der internationalen Vorschrift; das Glied mit γ verschwindet sowohl am Eispunkt als auch am Wasser- und Schwefelsiedepunkt. Nach Bestimmung der vier Konstanten an den Fixpunkten (0, 100, 444,6, 1063°C) ergaben sich am Antimonpunkt um 0,1° und am Silberpunkt (980,8) um 0,5° zu niedrige Werte. Bei Widerstandsmessungen oberhalb von 1000°C ist vorzügliche Isolation der Zuführungsdrähte und Verwendung reinsten Platins zu empfehlen.

Platinthermometer und Internationale Temperaturskala (123)

Callendars Vorschlag einer auf dem Platinthermometer beruhenden Temperaturskala wurde bekanntlich 1927 in die Internationale Temperaturskala aufgenommen. Infolge der hervorragenden Eigenschaften dieses Thermometers wurde es zur Festlegung der Internationalen Temperaturskala zwischen — 190 und 660°C benutzt, wobei zwischen 0 und 660°C die Callendar-Formel (1/74) und zwischen — 190 und 0°C die van Dusensche Beziehung (1/78) gilt. Dabei wird gefordert, daß das benutzte Platin ein Widerstandsverhältnis $\frac{R_{100}}{R_0} > 1{,}390$ und δ in Gleichung (1/76) einen Wert kleiner als 1,51 besitzt. Die erste Forderung genügt zur Feststellung des Reinheitsgrades von Platin, die zweite Bedingung ist durch eine gute Konstruktion des Thermometers zu verwirklichen.

Nach den Forderungen der Internationalen Temperaturskala sollen $\frac{R_{100}}{R_0} > 1{,}390$ und $\frac{R_{444,6}}{R_0} > 2{,}645$ sein, d. h., daß für δ ein oberer und unterer Grenzwert festzusetzen ist.

1.433 Widerstandsthermometer aus anderen Werkstoffen (*301*)

Außer Platin eignen sich für Widerstandsthermometer vor allem diejenigen Metalle, bei denen der Temperaturkoeffizient des Widerstandes praktisch nicht und der spezifische Widerstand nur nach der Mathiessenschen Regel von Verunreinigungen beeinflußt wird. Die zweite Bedingung ist besonders bei der Messung sehr tiefer Temperaturen von Bedeutung, wo z. B. Gold sehr empfindlich gegen geringste Verunreinigungen zu sein scheint.

Für nicht zu hohe Genauigkeitsansprüche ist sehr reines *Karbonyl-Nickel* gut zur Herstellung von Thermometern geeignet. Wie Tabelle 17 zeigt, besitzt es von allen in Frage kommenden Metallen den größten Temperaturkoeffizienten und ist daher sehr empfindlich. Da Nickel bei etwa 350°C einen Umwandlungspunkt hat, kann es nur bis etwa 300°C verwendet werden. Vor Dämpfen von Essigsäure, Salzsäure und Ammoniak ist der Nickeldraht zu schützen.

Eisen besitzt ebenfalls einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten von etwa 0,0065/°C, ist jedoch schwer in gleichmäßiger Reinheit zu erhalten und kann wegen der Oxydationsgefahr nur bis 100° C verwendet werden.

Für technische Widerstandsthermometer eignet sich auch eine Legierung von 70% Nickel und 30% Eisen, deren Temperaturkoeffizient zwischen 0,0044 und 0,0048/°C liegt (*886*). Diese Legierung ist gegen Oxydation bis zu 550°C beständig und übertrifft den spezifischen Widerstand von Nickel um den Faktor 3.

Eine Gold-Silber-Legierung kann innerhalb —30 und 120°C mit annähernd gleichem Temperaturbeiwert wie Platin hergestellt werden und eignet sich als Austauschmaterial für Platin in diesem Bereich.

Elektrolyte weisen wegen ihres großen Temperaturbeiwertes (s. Abb. 38) eine sehr große Meßempfindlichkeit auf. Um Polarisation und damit Meßfehler zu vermeiden, muß zur Messung Wechselstrom benutzt werden. Die Flüssigkeiten werden in dünnwandigen Glasröhrchen verwendet und mit geeigneten einge-

schmolzenen Elektroden versehen. Nach CRAIG (*173*) sollen Widerstände aus *Kupferchlorid* in wäßriger, saurer Lösung mit Alkoholzusatz und Kupferelektroden sehr gut reproduzierbar sein.

Nach GUTMANN und SIMMONS (*358*) erhält man bei Verwendung von *Wasserglas* mit Platinelektroden besonders empfindliche *Thermistoren*, bei denen sich bei 27°C der Widerstand innerhalb eines Temperaturintervalls von 7,2° verdoppelt.

Halbleiter und *keramische Widerstandsthermometer* werden vor allem für technische Spezialzwecke verwendet (*971*). Die Halbleiter Uranoxyd, Kupferoxyd und Magnesium-Titan-Spinell (*Urdox*) können für Temperaturmessungen in ausreichender Gleichmäßigkeit hergestellt werden. Allerdings sind sie nur in indifferenter Atmosphäre beständig und müssen in Glasröhrchen eingeschmolzen werden, wodurch die Anzeigeträgheit erhöht wird. Praktisch kommen jedoch diese Materialien nur für Temperaturberichtigungsschaltungen zur Anwendung. Aus Halbleitern bestehende Widerstandsmaterialien, mit denen noch Temperaturänderungen von 1/1000° festgestellt werden können und die vor allem als Temperaturregler Verwendung finden, sind unter dem Namen „*Thermistor*" bekannt geworden (*616*, *623*, *683*).

Auch Deckschichten von *Zinnoxyd* mit geringen Zusätzen von anderen Metallsalzen, die auf Pyrexglas aufgebracht werden, lassen sich nach LYON und GEBALLE (*614*) als Thermometer, besonders bei tiefen Temperaturen, verwenden.

Von TAVERNIER und PRACHE (*917*) wurde der Druckeinfluß auf den Widerstand von Thermistoren untersucht und zu

$$\frac{\Delta R}{R_0} = -4{,}6 \cdot 10^{-6} p$$

zwischen 0 und 5000 at gefunden.

Nach GRÜSS (*350*) läßt sich bis 1100°C ein Thermometer aus *Sinterkorund* verwenden, bei dem ein dünnes Plättchen dieses Materials am Ende eines Isolierrohres als Widerstandselement dient. Auch ein NERNST-Stift zeigt reproduzierbare Widerstandswerte und kann zwischen 400 und 1200°C in Ausnahmefällen zu Meßzwecken dienen.

Eine große Bedeutung haben Kohleschichtwiderstände für die Messung sehr tiefer Temperaturen in letzter Zeit gewonnen, über die in § 1.64 Näheres mitgeteilt wird.

1.44 *Konstruktion des Widerstandsthermometers* (*682*)

Das Widerstandsthermometer besteht gewöhnlich aus dem Widerstandsdraht (Platin, Nickel, usw.), dem Widerstandsträger, einem Schutzrohr und den Verbindungsleitungen vom eigentlichen Widerstand zu den am Kopfende des Thermometers befindlichen Meßklemmen. In Einzelfällen, z. B. bei der Messung schnell veränderlicher Temperaturen, muß auf das Schutzrohr verzichtet werden. Mit Rücksicht auf den hohen Drahtpreis und auf die räumlichen Beschränkungen werden möglichst dünne Drähte verwendet.

1.441 Drahtwicklung

Platin wird in Form von Drähten verwendet, deren Durchmesser zwischen 0,02 und 0,2 mm liegt. Nur bei Temperaturen oberhalb von 1000° C werden Drähte bis zu 0,6 mm gewählt. Der gewöhnlich benutzte Draht von 0,1 mm Durchmesser besitzt pro m bei 0° einen Widerstand von 25,5 Ohm, der sich um 0,1 Ohm/° C ändert. Der Draht muß folgende Forderungen erfüllen:

a) höchste Reinheit, saubere, glatte Oberfläche ohne Fehlstellen, hart aus einem gegossenen Block gezogen,

b) er muß auf Reinheit mit Hilfe der Beziehung $\frac{R_{100}}{R_0} = 1{,}391$ geprüft werden,

c) der Metallcharakter wird dadurch untersucht, daß ein Drahtende in einer Flamme ruhig und ohne Spritzen und Entwicklung flüchtiger Stoffe schmelzen soll.

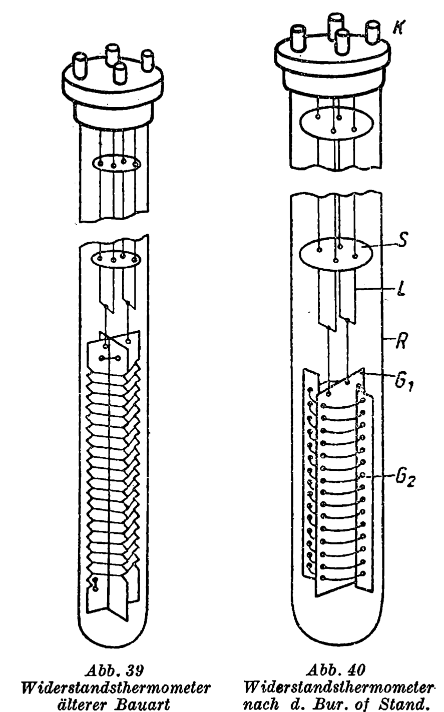


Abb. 39 *Widerstandsthermometer älterer Bauart*

Abb. 40 *Widerstandsthermometer nach d. Bur. of Stand.*

Der Draht wird hartgezogen verarbeitet und dann für einige Minuten elektrisch auf Rotglut erhitzt.

Die ideale Montage vermeidet mechanische Spannungen bei thermischer Ausdehnung und soll trägheitsarm sein. Die oft noch angewandte Befestigung (Abb. 39) an einem Glimmerkreuz mit Randkerben gibt zwar minimale Berührungsflächen mit dem Rahmen, kann aber wegen der erforderlichen straffen Wicklung zu mechanischen Spannungen führen.

In Abb. 40 ist die neue Ausführungsform des *Bureau of Standards* (*46*, *868*) dargestellt, die eine spannungsfreie Längenänderung beim Erhitzen und Abkühlen gewährleistet. In einem Glimmerstreifen G_1 von 8 bis 12 mm Breite und 0,1 mm Dicke werden in 0,5 mm Abstand vom Rande eine Reihe von Löchern mit 0,6 mm gegenseitigem Abstand gebohrt. Dieselben Lochreihen werden auch in zwei 2 mm breiten Glimmerstreifen G_2 angebracht. Die beiden schmalen Streifen werden auf beide Seiten des breiten gelegt und die bifilare Wicklung aus 0,1 mm starkem Platindraht hindurchgefädelt. Zuletzt werden die schmalen Streifen um 90° gedreht, wodurch die Wicklung vollkommen frei liegt. Die Drahtenden werden mit 0,3 mm starken Zuleitungen L aus Gold verschweißt, die alle 10 cm durch kleine mit vier Löchern versehene Glimmerscheibchen S gehalten und voneinander isoliert werden. Die Golddrähte führen zu den Klemmen K am Thermometerkopf, der auf das obere Ende des Schutzrohres R ge-

kittet wird. Für Temperaturen über 1000° C müssen Platinableitungen verwendet werden; unterhalb von 200° C sind auch Kupferdrähte zulässig.

Eine besonders gedrungene Bauart wird von MEYERS angegeben (*656*). Der Platindraht von 0,1 mm Dicke wird zuerst zu einer feinen Wendel aufgewickelt und diese wie ein Draht um ein Glimmerkreuz gewickelt, wodurch für einen 25-Ohm-Widerstand ein äußerer Schutzrohrdurchmesser von nur 8 mm und eine Spulenlänge von 20 mm benötigt wird. Auf noch engerem Raum, der nicht größer als das Gefäß eines Quecksilberthermometers ist, läßt sich die Drahtwicklung unterbringen, wenn man als Wickelkörper einen Specksteinzylinder von etwa 25 mm Länge und 2 mm Durchmesser verwendet. In diesen Zylinder wird vor dem Brennen ein zweigängiges Gewinde von 0,3 mm Steigung geschnitten und mit Befestigungslöchern versehen. Nach HEUSE wickelt man dann zunächst einen 0,1 mm starken Platindraht darauf und auf diesen den eigentlichen Thermometerdraht. Der erste wird vorsichtig wieder abgewickelt, so daß der Hauptdraht mit Spielraum nur an einzelnen Punkten mit der Halterung in Berührung kommt.

An Stelle des Glimmerkreuzes läßt sich auch ein flacher Glimmerstreifen verwenden, auf den der Draht bifilar gewickelt wird, wodurch das Thermometer eine flache Form erhält, die bei kalorimetrischen Untersuchungen von Nutzen ist. Es besteht allerdings die Gefahr, daß sich der Glimmer bei hohen Temperaturen aufbläht und Gaseinschlüsse entweichen, die den Widerstand verändern können.

Das *Quarzglas-Thermometer* besteht aus einem Quarzstab, auf den ein sehr dünner Platindraht von 0,05 mm Durchmesser aufgewickelt wird. Der bewickelte, etwa 3 mm starke Stab wird in ein eng passendes Quarzrohr eingeschmolzen, so daß der Platindraht vollständig in Quarz eingebettet ist. Quarz besitzt auch bei hoher Temperatur eine gute elektrische Isolation, leitet die Wärme gut und hält schroffen Temperaturwechseln stand. Die Abmessungen dieser Thermometer sind sehr klein und haben sich bis zu Temperaturen von 600° C für technische Messungen ausgezeichnet bewährt (*107*).

1.442 Anschlußleitungen

Gewöhnlich wird jedes Ende des Widerstandsdrahtes mit einer kurzen U-förmigen Drahtschleife versehen, an die vier Golddrähte von 0,1 bis 0,3 mm Durchmesser gelötet oder geschweißt werden. Am Thermometerkopf befinden sich vier Kupferklemmen für die Verbindungsdrähte zu den Meßgeräten. Zur Isolation der Zuleitungen dienen mit vier Löchern versehene Scheibchen aus Porzellan, Glimmer oder Röhrchen aus Porzellan, Quarzglas oder Glas.

Bei der Verwendung von Zuführungsdrähten und Klemmschrauben aus anderem als dem Widerstandsmaterial entstehen an den Verbindungsstellen Thermokräfte, die zu Meßfehlern führen können. Diese lassen sich sehr verringern, wenn die Lötstellen an zwei vom Meßstrom in entgegengesetzter Richtung durchflossenen Stellen bei homogener Temperatur dicht nebeneinander angeordnet sind, oder nur Drähte mit kleinen Thermospannungen gegeneinander verwendet werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Anschlußklemmen am Thermometerkopf. Bei Thermometern für höhere Temperaturen wird der

Thermometerkopf von einem wassergekühlten Blechmantel umgeben. Trotz der geringeren Thermokraft von Silber gegen Platin zieht man Goldzuleitungen wegen des höheren Schmelzpunktes vor, da der Platindraht durch die Golddämpfe weniger gefährdet wird. Nur bei Thermometern geringerer Genauigkeit und bis zu Temperaturen von 100° C sind Kupferdrähte als Meßleitungen geeignet.

1.443 Thermometerformen

Neben der üblichen zylindrischen Wicklung werden Widerstandsthermometer auch in flacher Bauart oder zylindrischer Ringform verwendet. Zur Messung der mittleren Temperatur in einem Rohrquerschnitt wird blanker Draht im Meßquerschnitt mehrfach hin- und hergeführt und darauf geachtet, daß der Draht federnd aufgehängt ist und nicht beim Abkühlen unzulässig gereckt wird.

1.444 Schutzrohre

Soll die Temperatur in einer elektrisch gut isolierenden Flüssigkeit, z. B. flüssiger Luft, Öl oder in einem inaktiven Gas gemessen werden, so kann der Widerstandsdraht direkt mit der Flüssigkeit oder dem Gas in Berührung gebracht werden. Diese Anordnung besitzt den Vorteil geringer Trägheit und größerer Meßgenauigkeit.

In allen anderen Fällen müssen die Thermometer durch Rohre aus verschiedenen Materialien gegen mechanische Beanspruchungen und chemische Einflüsse geschützt werden. Diese werden aus *Glas* oder *Nickel*, bei höheren Temperaturen aus *Quarzglas* oder *Porzellan* und für höchste Temperaturen aus den bis zu 1200° C gasdichten keramischen Massen verschiedener Zusammensetzung hergestellt. Eine Übersicht über die gebräuchlichsten Schutzrohrwerkstoffe ist dem Buch von Lindorf (*604*) zu entnehmen.

Sollen tiefe Temperaturen gemessen werden, muß das Schutzrohr entweder gasdicht geschlossen sein oder über ein Trockenmittel mit der Außenluft kommunizieren, damit der Wasserdampf aus der Luft nicht kondensiert. Für Messungen im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs wird das gasdichte Schutzrohr mit Helium gefüllt, das außerdem den Vorteil besitzt, daß es die Wärme vorzüglich austauscht.

1.445 Alterung der Thermometer

Das fertige Thermometer wird vor Gebrauch einige Male für ein oder zwei Stunden auf 600 bis 800° C bzw. auf die maximale Verwendungstemperatur erhitzt, um noch restliche mechanische Spannungen zu beseitigen. Für Präzisionsmessungen ist dieses Verfahren so lange fortzusetzen, bis keine Änderung des Eispunktes mehr zu beobachten ist.

1.45 *Widerstandsmessung*

Zur Messung des Widerstandes eignen sich alle Widerstandsmeßverfahren, die der angestrebten Genauigkeit genügen. Die Eigenschaften des Platin-Widerstandsthermometers lassen mit Ausnahme der tiefen Temperaturen eine Meß-

empfindlichkeit von 0,001° C zu, wozu eine Meßgenauigkeit von 2 bis $4 \cdot 10^{-6}$ erforderlich ist. Für kalorimetrische Messungen muß unter Umständen eine wesentlich größere Genauigkeit gewährleistet sein. Als Meßmethoden kommen die Potentiometermethode, WHEATSTONE-Brücken und für gröbere und technische Messungen die direkt anzeigende Quotientenmethode in Betracht.

1.451 Kompensationsverfahren

Bei der Kompensationsmethode, die ähnlich wie die Messung der Thermospannung (s. § 1.352) stromlos erfolgt, geht der Widerstand der Zuleitungsdrähte in das Meßergebnis nicht ein. Der Abstand zwischen Meßort und dem Thermometer kann demnach beliebig groß sein. In Abb. 41 ist die Meßanord-

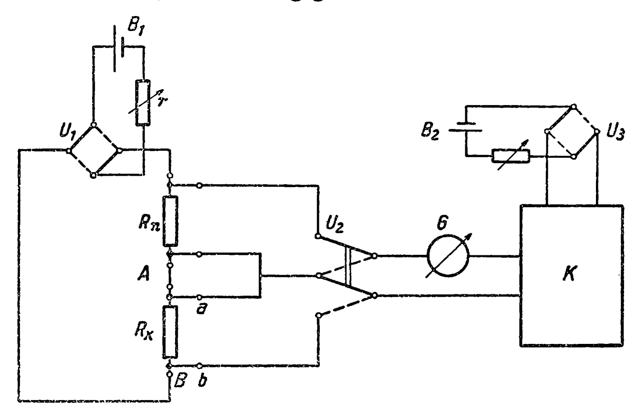


Abb. 41 Widerstandsmessung mit dem Kompensator

nung dargestellt. Das Widerstandsthermometer R_x ist mit seinen Stromklemmen A und B in Serie mit dem Normalwiderstand R_n an die Akkumulatorenbatterie B_1 über den Umschalter U_1 gelegt. Der Normalwiderstand soll etwa die Größe des zu messenden Widerstandes besitzen. Mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes r wird ein Meßstrom i der Größe eingestellt, daß der zu erwartende Spannungsabfall am Kompensator K die Einstellung aller Dekaden erfordert, ohne einen Erwärmungsfehler (s. § 1.46) am Thermometer befürchten zu müssen. Mit Hilfe des thermokraftfreien Umschalters U_2 wird abwechselnd der Spannungsabfall am Normalwiderstand R_n und an den Spannungsklemmen a und b des Thermometers R_x gemessen. Bezeichnen wir die zur Kompensation der beiden Spannungsabfälle $R_x \cdot i$ bzw. $R_n \cdot i$ einzustellenden Kompensationswiderstände mit R_{kx} bzw. R_{kn} und den Kompensationshilfsstrom mit i_k, so ergibt sich

$$i R_n = i_k \cdot R_{kn}$$

$$i R_x = i_k \cdot R_{kx}$$

und daraus durch Division

$$R_x = \frac{R_{kx}}{R_{kn}} \cdot R_n \,. \qquad (1/79)$$

Die Absolutwerte der Spannungsabfälle brauchen demnach nicht bekannt zu sein; es entfällt ferner die Einstellung eines bekannten Kompensationshilfsstroms i_k mit Hilfe eines Normalelementes. Um etwaige Thermospannungen eliminieren zu können, werden mit Hilfe der beiden Umschalter U_1 und U_3 der Hilfsstrom i und der Kompensationsstrom i_k gleichzeitig umgepolt. Der Kompensationsapparat soll zweckmäßig einen kleinen Widerstand besitzen, wie das beim Kompensator nach DIESSELHORST (*209*) der Fall ist. Mit einem hochempfindlichen Drehspulgalvanometer G mit kleinem Widerstand läßt sich ohne Schwierigkeit die oben geforderte Meßgenauigkeit erreichen.

Das Kompensationsverfahren gestattet im allgemeinen eine Genauigkeit von 5 Dezimalen, steht den im folgenden § 1.452 behandelten Methoden nicht nach, ist aber in der Handhabung umständlicher als diese. Auch das auf S. *48* erwähnte Kompensationsverfahren nach LINDECK-ROTHE ist grundsätzlich zu Widerstandsmessungen geeignet, aber wesentlich ungenauer, da der Widerstand als Quotient aus zwei an einem Milliamperemeter abzulesenden Stromstärken berechnet wird.

1.452 Brückenschaltungen

Die Kompensationsmethode ist besonders vorteilhaft, wenn sich der Widerstand über einen großen Bereich ändert, wie z. B. bei einem Platinthermometer von 25 Ohm Widerstand bei 0° C, der sich bei 20° K auf 0,1 Ohm verringert. Außerdem ist die Meßgenauigkeit über einen großen Widerstandsbereich fast konstant.

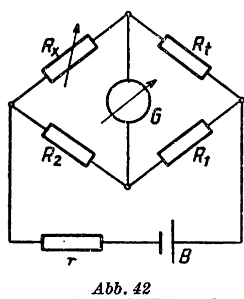


Abb. 42
WHEATSTONE-Brücke

Brückenschaltungen besitzen etwa dieselbe Genauigkeit, da sie mit 6 Dekaden ausgeführt werden können; ihre Handhabung ist im Vergleich zur Kompensationsmethode einfacher. Den Grundtyp aller Brückenschaltungen stellt die WHEATSTONE-Brücke dar, die aus den konstanten Widerständen R_1 und R_2, dem variablen Widerstand R_x und dem Widerstandsthermometer R_t besteht und in der in Abb. 42 gezeigten Weise von der Batterie B gespeist wird (s. Bd. III). Zur Regulierung der Brückenströme und damit auch des durch das Thermometer fließenden Stromes ist der Vorschaltwiderstand r vorgesehen. Der Einstellwiderstand R_x wird so lange verändert, bis das im Diagonalzweig eingeschaltete Galvanometer G stromlos wird. Es gilt dann die bekannte Beziehung für den gesuchten Widerstand

$$R_t = R_x \cdot \frac{R_1}{R_2}. \qquad (1/80)$$

Bezeichnet man den Instrumentenwiderstand mit R_g und die Batteriespannung mit E, so läßt sich eine Abweichung δ vom gesuchten Widerstand R_t

entsprechend $R_t = \left(\frac{R_1}{R_2}\right) \cdot R_x (1 - \delta)$ noch nachweisen, wenn

$$\delta = \frac{\Delta i}{E} (R_x + R_t) \left(1 + \frac{R_1}{R_t} + \frac{R_g}{R_t} + \frac{R_g}{R_x}\right), \tag{1/81}$$

wobei Δi die gerade noch durch das Galvanometer nachweisbare Stromstärke bedeutet.

Im Gegensatz zur Kompensationsmethode geht bei der Brückenmethode der Widerstand der Zuleitungen zum Thermometer ein. Ist das Thermometer nur mit zwei Zuführungen versehen, so muß zur Berücksichtigung des Zuleitungswiderstandes in das Thermometerschutzrohr eine „*blinde*" Drahtschleife von

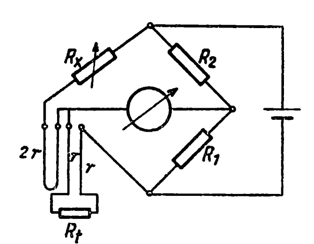


Abb. 43
Widerstandsthermometer mit Blindschleife

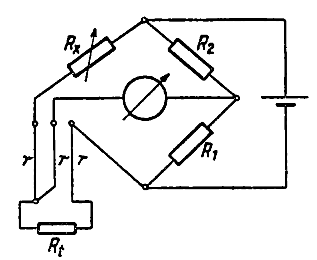


Abb. 44
Dreileiter-Kompensation

derselben Länge und aus demselben Material, aus dem die Zuleitungen bestehen, eingebaut werden. Betragen die Zuleitungswiderstände je r (Ohm), so muß die Drahtschleife bei $R_1 = R_2$ den Widerstandsbetrag von $2\,r$ aufweisen, damit der Meßfehler eliminiert wird. In Abb. 43 ist die Schaltung dieses Meßverfahrens wiedergegeben. Nach dieser Methode braucht die Eintauchtiefe des Thermometers nicht berücksichtigt zu werden.

An Stelle der Blindschleife empfiehlt es sich besonders bei Fernthermometern, bei denen die Änderung der Zuleitungswiderstände unzulässig hohe Anzeigefehler hervorrufen würde, ein Ende des Widerstandsdrahtes mit *einer*, das andere mit *zwei* Zuleitungen zu versehen, deren Widerstände gleich sind. Dieses Widerstandsthermometer wird in der in Abb. 44 gezeigten Weise an die Meßbrücke gelegt, wobei sich die Zuleitungswiderstände r einmal zu R_x, das andere Mal zu R_t addieren, und für $R_1 = R_2$ die Brücke bei $R_t = R_x$ abgeglichen ist. Diese bereits von W. v. Siemens im Jahre 1871 angegebene *Dreileiterkompensation* läßt sich allerdings nicht verwenden, wenn in einer Schaltanlage mehrere Thermometer in verschiedenen Entfernungen vom Meßort angeschlossen sind und die Thermometer eine gemeinsame Rückleitung besitzen.

Der Widerstand eines Thermometers mit vier Zuführungen, die bei der Kompensationsmethode benötigt werden, wird mit Hilfe der Thomson-Brücke (Abb. 45) bestimmt, wobei zwei Ablesungen erforderlich sind. Die symmetrischen Zweige R_1 und R_2 werden durch einen Schleifkontakt auf 10^{-7} genau eingestellt. Durch die Widerstände R_x' und R_x'' wird die Brücke in den beiden

Schaltarten I und II abgeglichen. Bezeichnet man die Widerstände der Zuleitungen mit A, a, B und b, so gilt:

$$\text{(I)} \quad R'_x + A = R_t + B$$

$$\text{(II)} \quad R''_x + B = R_t + A\,,$$

woraus

$$R_t = \frac{R'_x + R''_x}{2}$$

folgt. In der Praxis wird die Umschaltung von I auf II durch einen dreipoligen Doppelumschalter ausgeführt.

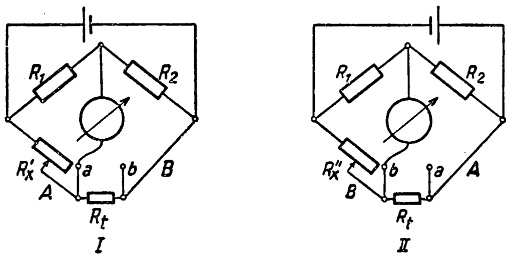


Abb. 45 THOMSON-Brücke

Für Präzisionsmessungen macht sich der Einfluß der Umgebungstemperatur auf die Brückenwiderstände bemerkbar. Im Bereich der Zimmertemperatur läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von *Manganin* durch die Beziehung

$$R_t = R_{25°}\left(1 + a\,(t - 25) - 0{,}0000004\,(t - 25)^2\right)$$

darstellen, wobei die Konstante a etwa 0,000050 beträgt. Mit diesem Wert von a wird nach der obigen Formel der Temperaturkoeffizient

Temperatur (° C)	$\frac{1}{R}\frac{dR}{dt}$
20	0,000014
25	0,000010
30	0,000006
35	0,000002
37,5	0,000000

Der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen 20 und 35° C beträgt also $8 \cdot 10^{-6}$. Für sehr genaue Messungen werden deshalb alle Widerstände, die größer als 0,1 Ohm sind, in ein Aluminiumgehäuse eingeschlossen, das thermisch isoliert ist und durch eine Regeleinrichtung konstant auf 35° C gehalten wird. Die moderne Entwicklung der *Gold-Chrom-Legierungen* (*324*) liefert Widerstände, die bei Zimmertemperatur einen Temperaturkoeffizienten von höchstens 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$ aufweisen. Für gleichzeitige Messung mehrerer Widerstandsthermometer an

einer Brücke empfiehlt sich ein Umschalter nach EPPLEY (*249*), der aus einem vierpoligen Mehrfachreihenschalter mit amalgamierten Kontakten besteht und mit Zusatzwiderständen versehen werden kann.

Nach Gleichung (1/81) ist die noch nachweisbare Widerstandsänderung um so kleiner, je größer der Meßstrom gewählt wird. Da der Meßstrom durch den Erwärmungsfehler (s. § 1.46) begrenzt ist und die im Thermometer verbrauchte Leistung gewöhnlich 1 mW nicht übersteigen soll, werden für Präzisionsmessungen sehr empfindliche Galvanometer benötigt. Die an dieses Instrument zu stellenden Anforderungen beziehen sich auf die Schwingungsdauer, den kritischen äußeren Dämpfungswiderstand, die Empfindlichkeit in mm/m pro 1 mV, die Größe und Qualität des Spiegels, Thermokraftfreiheit und Nullpunktkonstanz (s. Bd. III). Der Meßstrom beträgt im allgemeinen 2 bis 5 mA, der einen *Erwärmungsfehler* von höchstens einigen 10^{-3} °C hervorruft. Die Größe des Meßstroms richtet sich weniger nach der Temperaturzunahme im Thermometer als nach der für die Einstellung des stationären Gleichgewichts erforderlichen Zeit nach dem Einschalten des Meßstromes. Ist diese größer als die Schwingungsdauer des Galvanometers, so wird die Ablesung und Einstellung des Brückengleichgewichts schwierig und anstrengend.

SMITH (*870*) beschreibt zwei Formen der THOMSON-Doppelbrücke, die für die Messung an Widerstandsthermometern besonders geeignet sind. In der Brücke nach HALL (*367*) besitzen die festen Zweige ein Widerstandsverhältnis von 1 : 100 und der veränderliche Hauptzweig einen 100mal größeren Widerstand als das Thermometer. Von den Hilfsbrückenzweigen ist einer fest, der zweite variabel; die Umschalter für den veränderlichen Hauptzweig sind mechanisch mit dem veränderlichen Hilfszweig gekuppelt, so daß sich beide gleichzeitig verändern lassen. Die Brückenanordnung gestattet den Widerstand des Thermometers aus *einer* Ablesung zu bestimmen, wenn drei der Zuleitungen denselben Widerstand besitzen. Die Brücke besitzt 6 Dekaden und einen Meßbereich von 0 bis 111 Ohm.

In der SMITH-Brücke sind für die Messung eines Widerstandes zwischen den Verzweigungspunkten vier Einstellungen erforderlich, wovon drei zum Abgleich der Zuleitungswiderstände nur einmal durchzuführen sind. Allerdings ist der Aufwand von 120 Spulen für die 6 Dekaden nachteilig.

Bei geringeren Genauigkeitsansprüchen ist die Verwendung einer WHEATSTONE-Brücke recht bequem, deren Galvanometerausschlag direkt als Maß für die Temperatur benutzt wird. Für den Galvanometerstrom i_g gilt die Beziehung

$$i_g = E \frac{R_t R_2 - R_x R_1}{(R_1 + R_2)\,[R_t R_x + R_g\,(R_t + R_x)] + R_1 R_2\,(R_t + R_x)}. \qquad (1/82)$$

Der Galvanometerausschlag ist allerdings der Batteriespannung und damit auch dem Meßstrom im Thermometer proportional. Zur Einstellung eines konstanten Meßstromes wird meist durch einen Umschalter ein konstanter Widerstand an Stelle des zu messenden eingeschaltet und mit Hilfe eines Regulierwiderstandes im Batteriekreis der Strom auf einen bestimmten Wert abgeglichen. In gleicher Weise läßt sich diese Meßanordnung eichen, indem bei bekannter Widerstands-Temperatur-Beziehung des verwendeten Thermometers

an Stelle von R_x bekannte Widerstände eingeschaltet und der Galvanometerausschlag bestimmt werden.

Grundsätzlich lassen sich Widerstandsmessungen nach der Brückenmethode auch mit Wechselstrom durchführen, wobei das Galvanometer durch einen linear arbeitenden Verstärker zu ersetzen ist, wenn die Ausschlagmethode angewandt werden soll. Für genaue Messungen müssen die Spulen- und Erdkapazitäten kompensiert werden. Dieses Verfahren wird z. B. angewandt, wenn die Temperatur von Proben gemessen werden soll, die unter Hochspannung liegen. Mit der üblichen Brückenschaltung würden die abzugleichende Brücke und das Instrument unter Hochspannung stehen. In diesem Fall wird, wie in Abb. 46 schematisch dargestellt ist, das Widerstandsthermometer R_t über einen hochspannungssicheren Meßwandler W in den einen Brückenzweig gelegt, so daß dieses mit der Brücke nur magnetisch gekoppelt ist. Als Anzeigeinstrument dient ein eisenfreies elektrodynamisches Meßsystem J, dessen Feldspule direkt an der Wechselspannungsquelle liegt. Die im Diagonalzweig liegende Drehspule liefert die Temperaturanzeige. Für genaue Messungen ist ein Kompromiß zwischen der Thermometerbelastung und den Kupfer- und Eisenverlusten des Meßwandlers zu schließen.

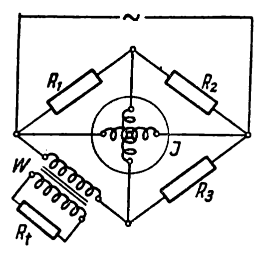


Abb. 46 Widerstandsmessung in der Wechselstrombrücke

1.453 Kreuzspulinstrumente (*534*)

Für weniger genaue und technische Widerstandsmessungen wird häufig die Quotientenmethode angewandt, bei der als Anzeigeinstrument ein *Kreuzspulmeßsystem* dient. Dieses besteht, wie in Abb. 47 dargestellt ist, aus zwei Drehspulen D_1 und D_2, deren Windungsebenen um einen Winkel zwischen einigen und bis zu 90° gegeneinander verdreht sind. Diese Doppelspule befindet sich in einem inhomogenen Magnetfeld, das von zylindrisch ausgebohrten Polschuhen P_1 und P_2 eines Permanentmagneten und einem elliptisch geformten Eisenkern K gebildet wird. Die Stromzuführungsleitungen der beiden Spulen

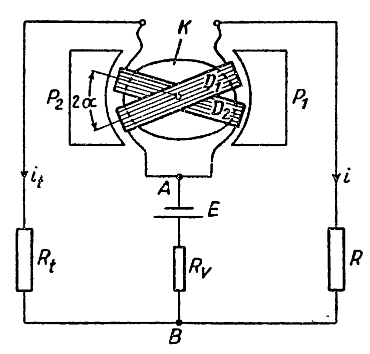


Abb. 47 Kreuzspulinstrument in BRUGER-Schaltung

besitzen eine sehr kleine Richtwirkung, so daß die Spulen im stromlosen Zustand keine bestimmte Lage einnehmen. Ein Ende (A) der beiden Spulenwicklungen liegt über einem Vorwiderstand R_v an der Gleichstromquelle E; die beiden anderen Zuführungen sind in der gezeigten Weise mit dem Widerstandsthermometer R_t und dem passend gewählten Vergleichswiderstand R so verbunden, daß die elektrodynamischen Drehmomente beider Spulen einander entgegenwirken. Bezeichnet man die beiden Spulenströme mit i_t und i, den gegenseitigen Spulenwinkel mit 2α und die Auslenkung von der Symmetrieebene mit β, so gilt für das Momentengleichgewicht $M_t = A_t \cdot i_t \cdot B(\alpha + \beta) = M = A \cdot i \cdot B(\alpha - \beta)$, wenn $B(\alpha + \beta)$ und $B(\alpha - \beta)$ die magnetische Luftinduktion für die Spulenwinkel $\alpha + \beta$ bzw. $\alpha - \beta$ bedeuten. Daraus folgt für den Quotienten der Ströme i_t und i:

$$\frac{i_t}{i} = \frac{A}{A_t} \cdot \frac{B(\alpha - \beta)}{B(\alpha + \beta)} = \varphi(\beta), \tag{1/83}$$

d.h., $\frac{i_t}{i}$ ist nur eine Funktion des Drehwinkels β. Die Größen A_t und A stellen die Konstanten der Drehspulen dar und sind im allgemeinen gleich groß. Der Ausschlag β ist daher nur vom Verhältnis der beiden Meßströme, nicht aber von deren Absolutwerten, d.h. nicht von der Batteriespannung E abhängig. Besitzen die Drehspulen die Widerstände r_t und r, so gilt, da $i_t = \frac{E}{R_t + r_t}$ und $i = \frac{E}{R + r}$ ist,

$$\frac{i_t}{i} = \frac{R + r}{R_t + r_t},$$

d.h., Spannungsschwankungen der Batterie spielen keine Rolle. Durch geeignete Wahl der Spulenwiderstände r bzw. Einbau von Vorwiderständen läßt sich der Meßbereich des Kreuzspulinstrumentes beliebig erweitern. Bei größerem Abstand des Thermometers vom Anzeigeinstrument verlegt man den Verzweigungspunkt B in Abb. 47 in das Thermometer (s. Abb. 48) und wählt Zuleitungen gleicher Länge, damit deren Änderungen beide Brückenzweige in gleicher Weise beeinflussen.

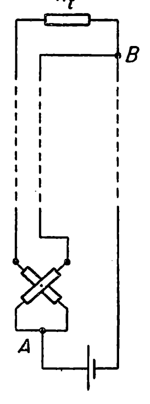


Abb. 48 Fernmessung mit Kreuzspulinstrument

Die Kreuzspulanordnung besitzt nicht dieselbe hohe Empfindlichkeit, wie die unter § 1.451 und 1.452 genannten Methoden, da die Luftspaltinduktion bei diesen Instrumenten wegen der veränderlichen Spaltbreite wesentlich geringer als bei gewöhnlichen Drehspulgalvanometern ist. Die empfindlichsten Geräte werden gewöhnlich für einen Meßbereich von 0 bis 50° C gebaut, doch eignen sie sich vor allem für größere Temperaturbereiche. GRÜSS (*349*) hat Verbesserungen des Kreuzspulinstrumentes angegeben, die besonders kleine Quotienten zu messen gestatten.

1.454 Messung von Temperaturdifferenzen

Mit Hilfe der WHEATSTONE-Brückenschaltung ist es möglich, durch *eine* Ablesung die Temperaturdifferenz zweier Widerstandsthermometer zu bestimmen, wenn die Eichkurven beider Thermometer innerhalb des Meßbereichs übereinstimmen. Man schaltet zu diesem Zweck in den 1. Zweig der Brücke den Widerstand R_1 und die Blindzuleitungen des 2. Thermometers, in den 2. Zweig R_2 und die Blindzuleitungen des 1. Thermometers zusätzlich eines bekannten Abgleichwiderstandes R_x. Sind die beiden anderen Zweige gleich, so wird die zu messende Temperaturdifferenz $R_1 - R_2 = R_x$. Diese von HOXTON (*436*) angegebene Methode ist zur Messung des JOULE-THOMSON-Effektes (s. § 1.17 und § 4.6) angewandt worden.

Eine weitere Methode besteht darin, die beiden Widerstandsthermometer nach der Kompensationsmethode zu messen und jedes Ende des Meßdrahtes mit je drei Zuleitungen zu versehen. Die entsprechenden Zuleitungspaare dienen der Stromzuführung und der Potentialabnahme, das dritte zur Parallelschaltung eines Widerstandes bekannter Größe. Betragen die Widerstände der beiden Thermometer R_1 und R_2, die ihnen parallel geschalteten Widerstände r_1 und r_2, so gilt im Falle des Abgleichs z. B. mit Hilfe eines Differentialgalvanometers

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{r_1} = \frac{1}{R_2} + \frac{1}{r_2},$$

woraus für die Widerstandsdifferenz der beiden Thermometer

$$R_2 - R_1 = R_1 R_2 \frac{r_1 - r_2}{r_1 r_2} \qquad (1/84)$$

folgt.

1.46 *Erwärmung des Thermometers durch den Meßstrom* (*601*)

Grundsätzlich läßt sich die Meßgenauigkeit beim Widerstandsmeßverfahren steigern, wenn man den Meßstrom vergrößert. Gleichzeitig erhöht sich damit die im Thermometerdraht verbrauchte elektrische Leistung und kann zu einer merklichen *Übertemperatur* des Drahtes gegen seine Umgebung führen. Würde diese Erwärmung bei allen Temperaturen die gleiche prozentuale Widerstandserhöhung des Drahtes zur Folge haben, könnte dieser Fehler leicht berücksichtigt werden. Diese Annahme trifft im allgemeinen aber nicht zu, da die Erwärmung des Drahtes durch den Meßstrom von der *Anzeigeträgheit des Thermometers* (s. § 1.10,4), d. h. von den Faktoren, die maßgeblich den Wärmeübergang an die Umgebung bestimmen, abhängt. Bei kleinen Belastungsströmen wird die Widerstandszunahme und damit die Temperaturerhöhung proportional dem Quadrat der Stromstärke sein, wie LIENEWEG (*601*) experimentell nachgewiesen hat. MOSER (*672*) hat ferner gezeigt, daß die Übertemperatur abnimmt, wenn man vom Eispunkt zu höheren Temperaturen übergeht. Für gleichbleibenden Wattverbrauch kann nach CALLENDAR die Übertemperatur Δt bei $T°$ K aus der Temperaturerhöhung Δt_0 am Eispunkt nach der Gleichung $\Delta t = \Delta t_0 \frac{273}{T}$ berechnet werden. Die Übertemperatur Δt_0 wird gefunden, wenn man am Eis-

punkt die Messung bei zwei Stromstärken i_1 und i_2 ausführt und die Temperaturerhöhung $\tau = \alpha \cdot i^2$ annimmt. Aus den beiden Messungen mit dem experimentell bestimmbaren Wert $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ und der Größe $\alpha = \frac{\tau_2 - \tau_1}{i_1^2 - i_2^2}$ findet man schließlich die gesuchte Temperaturerhöhung für die Ströme i_1 und i_2 zu

$$\Delta t_1 = \Delta\tau \frac{i_1^2}{i_2^2 - i_1^2} \quad \text{und} \quad \Delta t_2 = \Delta\tau \frac{i_2^2}{i_2^2 - i_1^2}.$$

Lieneweg hat den Erwärmungsfehler einer Reihe von Widerstandsthermometern verschiedenster Bauart für eine Belastung von 10 mA in ruhender Luft und ruhendem Wasser bei 20° C ermittelt und ihn zwischen 0,06 und 1,0° C gefunden. Außerdem wurde von ihm ein Diagramm entworfen, aus dem der Erwärmungsfehler für ein bestimmtes Widerstandsthermometer abhängig von der Wärmeübergangszahl in dem betreffenden Medium entnommen werden kann.

1.47 *Eichung von Widerstandsthermometern*

Die Eichung eines Widerstandsthermometers oberhalb 0° C erfordert die Bestimmung der drei Konstanten in der Beziehung (1/74). Zu diesem Zweck wird der Widerstand am Eispunkt, Wassersiedepunkt und Schwefelsiedepunkt gemessen. Einzelheiten sind dem § 1.9 zu entnehmen.

1.48 *Widerstandsthermometer für die Messung sehr tiefer Temperaturen*

Widerstandsthermometer finden in der Tieftemperaturphysik weitgehende Verbreitung, vor allem seitdem es gelang, Kohleschichtwiderstände reproduzierbar herzustellen. Bezüglich Einzelheiten wird auf den § 1.64 verwiesen.

1.5 Strahlungspyrometer

1.51 *Grundlagen der Pyrometrie (124, 354, 392, 419)*

Wie bereits in § 1.18 nachgewiesen wurde, lassen sich hohe Temperaturen mit Hilfe der Strahlungstheorie fester Körper ableiten und messen. Auf Grund der besonderen Beziehungen zwischen Temperatur und Strahlung eignen sich diese Methoden nur zur Temperaturmessung oberhalb von etwa 600° C. Als Strahlungsempfänger kommen bis 1600° C Thermoelemente und *Bolometer* in Frage, darüber werden nur die optischen Pyrometer zur Temperaturmessung verwendet. Grundsätzlich werden Gesamtstrahlungs-, Teilstrahlungs- und Farb-Pyrometer unterschieden, je nachdem, ob die Strahlung aller Wellenlängen, die einer bestimmten Wellenlänge oder die Farbe des Temperaturstrahlers für die Messung herangezogen wird.

1.511 Bestimmung der Temperatur aus Strahlungsmessungen

Um die pyrometrische Temperaturmessung auf die übliche Temperaturskala zurückzuführen, müssen die Beobachtungen an die thermometrischen Fundamentalpunkte, den Eis- und den Siedepunkt des Wassers, angeschlossen werden. Da

die Strahlungsintensitäten bei diesen niedrigen Temperaturen äußerst gering sind, besteht nur in der Anwendung des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes (Gleichung 1/31) Aussicht, den Anschluß durchführen zu können. Zu diesem Zweck muß ein schwarzer Körper auf 100° C aufgeheizt werden und die von diesem ausgestrahlte Gesamtenergie restlos von einem zweiten schwarzen Körper, dessen Temperatur 0° C beträgt, aufgefangen werden. In einem Kalorimeter wird die übertragene Strahlungsenergie bestimmt. Zur Messung gelangt aber nur die Differenz der Gesamtstrahlungen $G(T_1) - G(T)_0 = \sigma(T_1^4 - T_0^4)$ der beiden schwarzen Strahler. Daraus ist zu ersehen, daß aus der Temperaturdifferenz allein Zahlenangaben über die Temperatur nicht zu erhalten sind. Wird allerdings ein Fundamentalpunkt hoher Temperatur, wie z. B. der Goldschmelzpunkt (1063°C), verwendet, so kann $G(T_0)$ gegen $G(T_{\text{Au}})$ vernachlässigt werden und aus $G(T_{\text{Au}}) = \sigma \cdot T_{\text{Au}}^4$ die Strahlungskonstante σ bestimmt werden.

Bei ausreichend hoher Temperatur kann eine beliebige Temperatur T durch Vergleich mit der Gesamtstrahlung am Goldpunkt aus

$$T = T_{\text{Au}} \left(\frac{G(T)}{G(T_{\text{Au}})} \right)^{1/4} \tag{1/85}$$

bzw. durch Anwendung von Gleichung (1/33) aus

$$T = T_{\text{Au}} \left(\frac{I_s(\lambda_m, T)}{I_s(\lambda_m, T_{\text{Au}})} \right)^{1/5} \tag{1/86}$$

bestimmt werden, wenn I_s die Intensität im Energiemaximum darstellt. Ist das Intensitätsverhältnis auf 1% genau bekannt, ergibt sich eine Temperaturunsicherheit von 4 bis 5 °C.

Ferner bietet Gleichung (1/32a) die Möglichkeit, aus der Wellenlänge $\lambda_{m,\text{Au}}$ der Maximalintensität am Goldpunkt die Konstante c_2 zu ermitteln, um daraus die Temperatur eines schwarzen Strahlers allgemein zu bestimmen. Bei tiefen Temperaturen ist allerdings die Bestimmung von λ_m wegen des flachen Verlaufs der Intensitätskurven ungenau. Besser ist der Vergleich der Intensität $I_s(\lambda, T)$ bei einer bekannten Wellenlänge λ mit der Maximalintensität $I_s(\lambda_m, T)$ bei derselben Temperatur und der Berechnung von λ_m aus der Beziehung

$$\frac{I_s(\lambda, T)}{I_s(\lambda_m, T)} = \frac{\lambda_m^5}{\lambda^5} \cdot \frac{142{,}32}{\exp(4{,}9651\, \lambda_m/\lambda) - 1}. \tag{1/87}$$

Auch alle anderen Vergleichsmessungen erfordern die Kenntnis von c_2, auf deren Bestimmung daher große Sorgfalt gelegt wurde (*815*).

Die größte Bedeutung für die strahlungstheoretische Temperaturmessung kommt der Methode der *Isochromaten* zu, bei der die Wellenlänge bzw. die Farbe festgehalten und das Intensitätsverhältnis des schwarzen Körpers bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen wird. Bei Benutzung der WIENschen Gleichung ergibt sich daraus die Hauptgleichung der optischen Pyrometrie

$$\frac{1}{T_{\text{Au}}} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{c_2} \ln \frac{I_s(\lambda, T)}{I_s(\lambda, T_{\text{Au}})} = \frac{\lambda}{c_2} \ln \Phi, \tag{1/37}$$

wenn als Vergleichstemperatur der Goldschmelzpunkt benutzt wird und Φ das gemessene Intensitätsverhältnis bedeutet. Die Gleichung (1/37) bietet gleichzeitig die Möglichkeit, c_2 aus zwei bekannten Temperaturen zu bestimmen. Da das Intensitätsverhältnis auf 0,5% genau gemessen werden kann, erhält man einen Temperaturfehler von

$$\Delta T = \frac{\lambda T^2}{c_2} \frac{\Delta \Phi}{\Phi}, \tag{1/88}$$

d.h. für $T = 2000°C$ und $\lambda = 0{,}65\,\mu$ eine Ungenauigkeit ΔT von 0,9 °C.

Für sehr hohe Temperaturen muß auf die weniger bequeme Gleichung (1/36 a) zurückgegriffen werden.

1.512 Der schwarze Körper

Nach KIRCHHOFF kann ein schwarzer Strahler durch einen gleichförmig temperierten Hohlraum aus beliebigem Material hergestellt werden. Der von LUMMER und KURLBAUM (1898) verwendete schwarze Strahler, der in Abb. 49 dargestellt ist, besteht aus einem zylindrischen Rohr R_1 aus MARQUARDTscher Masse von etwa 40 cm Länge, das im Innern eine Reihe von Diaphragmen enthält. Die in der Abbildung rechts gezeichneten Diaphragmen besitzen je zwei

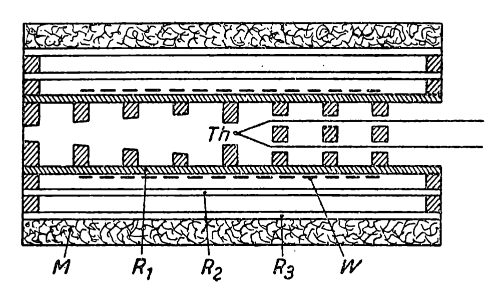


Abb. 49 Schwarzer Körper nach LUMMER und KURLBAUM

Löcher, durch welche die beiden Schenkel des Thermoelementes *Th* gefädelt werden. Die Diaphragmen auf der anderen Seite besitzen nach außen hin kleiner werdende Durchmesser. Zwei weitere Rohre R_2 und R_3, die durch einen Luftraum vom inneren Rohr getrennt sind, dienen zur thermischen Isolation. Um das äußere Rohr wird außerdem noch ein Isoliermantel *M* aus Asbest gelegt. Das eigentliche Heizrohr R_1 wird durch eine Platinband-Wicklung *W* oder durch einen Platinüberzug elektrisch beheizbar gemacht. Die Bedingungen der homogenen Hohlraumstrahlung sind nur dann erfüllt, wenn alle Flächenelemente gleich hell erscheinen. Auch die Lötstelle des Thermoelementes darf nicht mehr erkennbar sein.

Diese Konstruktion wurde von BRODHUN und HOFFMANN (*110*) dadurch verbessert, daß in die innerste Kammer noch ein zweiter Hohlraum eingebaut wurde, der durch die Strahlung der Wände beheizt wird. Als Baumaterial für den schwarzen Strahler kommen nur diffus reflektierende Werkstoffe, also keine blanken Metallrohre in Frage. WARBURG und LEITHÄUSER (*956*) benutzten ein

Kohlerohr von 35 cm Länge und 2,6 cm Durchmesser, das in einen wassergekühlten Kasten aus Rotguß verschiebbar eingesetzt wurde und direkt von einem Strom von 600 A beheizt werden konnte.

Für Temperaturen bis 2300°C konstruierten NOTHDURFT und WILLENBERG (*699*) einen schwarzen Körper aus einem *Wolframrohr*, das direkt mit 1000 A beheizt wird. Um diffuse Strahlung im Innern zu erhalten, wurde das Innenrohr mit Wolframwolle ausgekleidet. Das gasdicht eingebaute Rohr, das mit mehreren Schutzzylindern aus Wolframblech umgeben war, konnte von einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch durchspült werden, um Oxydation zu vermeiden.

MÜLLER, THEISSING und ESMARCH (*684*) haben einen Hohlraumstrahler für 3000°C konstruiert, bei dem eine zylindrische Kammer von 23 mm Länge und 11 mm Durchmesser aus Wolfram größerer Wandstärke durch einen Tonfrequenzgenerator von 8 kVA bei 10 kHz beheizt wird. Nach TINGWALDT (*927*) lassen sich auch kleine Rohre aus NERNST-Masse (85–92% Zirkonoxyd und 8–15% Yttriumoxyd), die an der freien Luft bis 2300°C gebrannt werden können, als schwarze Strahler verwenden.

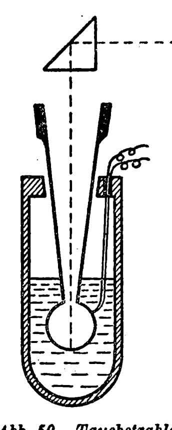


Abb. 50 Tauchstrahler nach MEISSNER

Die Temperatur eines schwarzen Körpers wird gewöhnlich durch das in ihn eingeführte Thermoelement gemessen. Soll die Temperatur unmittelbar an den Goldschmelzpunkt angeschlossen werden, so kann man ein zweites Thermoelement mit dem Schmelzdraht zwischen den Pt–Pt-Rh-Schenkeln einbauen (s. § 1.364) und mit dem ersten die Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes messen.

Von HOFFMANN und MEISSNER (*418*) ist eine Form des schwarzen Strahlers angegeben worden, mit der die Frage der Temperaturmessung einwandfrei gelöst werden konnte. Wie in Abb. 50 dargestellt ist, wird ein kugelförmiger Hohlraum mit trichterförmigem Ansatz aus MARQUARDTscher Masse in einen Schmelztiegel mit flüssigem *Gold* oder *Palladium* getaucht und die austretende Strahlung über ein totalreflektierendes Prisma beobachtet. Während des Erstarrens oder Schmelzens ist die Temperatur über einige Zeit konstant und gewährleistet eine sichere Messung. Dieselbe Methode ist von ROESNER, CALDWELL und WENSEL (*790*) beim Schmelzpunkt des *Platins*, und von HENNING und WENSEL (*397*) für schmelzendes *Iridium* angewandt worden.

Als behelfsmäßiger schwarzer Strahler wird gelegentlich ein elektrisch beheiztes Platinrohr von 6–8 mm Durchmesser verwendet, das an der heißesten Stelle ein kleines Loch von etwa 3 mm Durchmesser aufweist. Die aus dieser Öffnung austretende Strahlung ist angenähert als schwarz zu betrachten. Nach MENDENHALL läßt sich auch die Falte eines zusammengekniffenen Platinstreifens bei kleinem Öffnungswinkel als angenähert schwarzer Strahler ansehen.

Kommt es nur auf den Anschluß des Goldschmelzpunktes an, kann auch mit einfachen Mitteln ein Öfchen hergestellt werden, das den Anforderungen Genüge leistet. Ein kleiner elektrischer Ofen mit einer aus Chromnickeldraht bestehenden Wicklung enthält einen zylindrischen Nickelkörper N (Abb. 51),

der zentrisch durchbohrt ist. In diese Bohrung ist ein dünnwandiges Porzellanröhrchen R von etwa 2 mm lichter Weite geschoben, das in der Mitte ein Goldplättchen P mit rauher Oberfläche enthält. Man verfolgt nun mit langsam steigender Temperatur die Strahlungsintensität, bis am Goldpunkt plötzlich die Durchsicht frei wird.

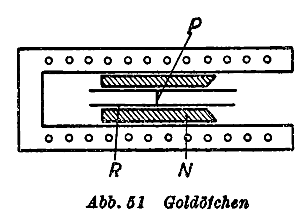


Abb. 51 Golddöschen

Nach EULER (*262*) lassen sich die Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Strahlungskonstanten an dünnen Heizdrähten umgehen, wenn die Heizoberfläche koaxial durch hochreflektierende Zylinder umgeben wird. Als geeignetes Weißungsmaterial wird verschmutztes aufgeblaktes Zinkoxyd empfohlen.

1.513 Methoden der Lichtschwächung

Wie bereits in § 1.511 ausgeführt wurde, läßt sich im Geltungsbereich des WIENschen Gesetzes die Temperatur aus der Teilstrahlung bei der Wellenlänge λ aus Gleichung (1/37) zu

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{\text{Au}}} - \frac{\lambda}{c_2} \ln \Phi$$

bestimmen. Dabei ist die Kenntnis der Strahlungskonstanten c_2 erforderlich, die international zu $c_2 = 1{,}438\ \text{cm} \cdot {}^\circ\text{K}$ festgesetzt ist. Außerdem muß das Intensitäts- oder Helligkeitsverhältnis Φ gemessen werden, wobei die Strahlung des schwarzen Körpers am Goldpunkt zugrunde gelegt wird. Aus dieser Beziehung ergibt sich die gesuchte Temperatur bei bekannter Schwächung Φ und z. B. einer Wellenlänge von $0{,}65\mu$ zu

$$\frac{1}{T} = (7485 - 1041 \cdot \log \Phi) \cdot 10^{-7}.$$

In Tabelle 18 sind nach dieser Gleichung für einige Lichtschwächungen die gesuchten Temperaturen angegeben.

Tabelle 18

Φ	t °C	Φ	t °C
100	1578	1000	2019
200	1692	2000	2197
300	1765	3000	2314
500	1866	5000	2478

Rotierende Sektoren. Die Lichtschwächung läßt sich am genauesten durch Ausmessung der Winkel und unabhängig von der Wellenlänge mit Hilfe eines rotierenden Sektors vornehmen, wobei eine Genauigkeit von etwa 0,3% erreicht wird. Seine Wirkung beruht darauf, daß das Licht des Strahlers entsprechend dem Winkel des radial verlaufenden Sektorausschnittes während jedes Umlaufs nur für einen geometrisch bestimmbaren Bruchteil hindurchgelassen wird. Nach dem TALBOTschen Gesetz ist die Wirkung der schnell aufeinanderfolgenden Lichteindrücke im Auge die gleiche wie bei einer konstanten mittleren Intensität, was experimentell bis zu Umlaufsfrequenzen von 200 sec^{-1} nachgewiesen wurde. Im allgemeinen wählt man diese etwa zu 30 sec^{-1}, bei der das Flimmern nicht mehr wahrgenommen wird.

Beträgt die Öffnung des Sektors $\alpha°$, so ist seine Durchlässigkeit $D = \frac{\alpha}{360}$ und seine Lichtschwächung $\frac{1}{D} = \frac{360}{\alpha}$. Die größte Genauigkeit wird erreicht, wenn der Sektor nur einen Ausschnitt hat. Von KORTÜM (*563*) ist ein verstellbarer rotierender Sektor angegeben worden, mit dem eine Genauigkeit von

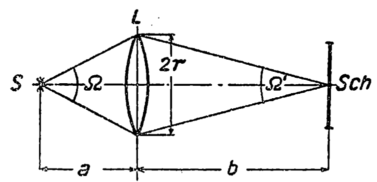


Abb. 52 Lichtschwächung durch Abbildung

0,1% erreicht werden kann; im allgemeinen ist für $\Phi = 100$ eine Ungenauigkeit von 0,5% nicht unterschreitbar. Beim Einbau des Sektors ist darauf zu achten, daß das vom Strahler ausgehende Lichtbündel durch den Sektorenausschnitt nicht weiter eingeengt wird, als dem Öffnungswinkel des optischen Pyrometers entspricht. Es empfiehlt sich daher, den Sektor zwischen Objektivlinse und Lampe anzubringen. Nach Tabelle 18 ist mit dem rotierenden Sektor im Anschluß an den Goldschmelzpunkt höchstens eine Temperatur von 1578 °C zu messen. Sollen höhere Temperaturen gemessen werden, wofür also größere Lichtschwächungen erforderlich werden, kann man sich eines Hilfsstrahlers bedienen, dessen Temperatur zwar nicht bekannt, jedoch genügend konstant sein muß. Man stellt zuerst das Intensitätsverhältnis zwischen Hilfsstrahler und dem Strahler der gesuchten Temperatur fest und vergleicht dann den Hilfsstrahler mit dem Goldpunkt.

Optische Abbildung. Wesentlich größere Lichtschwächungen lassen sich nach KURLBAUM erzielen, wenn man durch eine Linse L ein reelles Bild des Strahlers S auf einem weißen Schirm *Sch* bekannten Reflexionsvermögens entwirft (Abb. 52) und die Flächenhelligkeit des Bildes ausmißt. Bezeichnet man mit $2r$ den Blendendurchmesser der Linse L und mit a bzw. b Objekt- bzw. Bildabstand, so ergeben sich die Raumwinkel zu

$$\Omega = \frac{r^2 \pi}{a^2} \quad \text{und} \quad \Omega' = \frac{r^2 \pi}{b^2},$$

was einer Vergrößerung $V = \frac{b}{a} = \left(\frac{\Omega}{\Omega'}\right)^{1/2}$ entspricht. Der Strahler von der Flächenhelligkeit I sendet in den räumlichen Winkel Ω den Lichtstrom $I \cdot \Omega$ und erzeugt auf *Sch* die Beleuchtungsstärke $B = I \cdot D_L \cdot \frac{\Omega}{V^2}$, wenn D_L die Durchlässigkeit der Linse bedeutet. Vom Betrag B wird der Anteil $B \cdot \varrho$ zurückgeworfen, der einem reflektierten Lichtstrom der Größe $I' \cdot \pi$ entspricht, wenn I' die Flächenhelligkeit des Bildes ist. Aus diesen Beziehungen errechnet sich die Lichtschwächung zu

$$\Phi = \frac{b^2}{r^2} \cdot \frac{1}{D_L \cdot \varrho}, \tag{1/89}$$

wobei ϱ das diffuse Reflexionsvermögen des Schirmes *Sch* bedeutet, das nur wenig von der Wellenlänge, aber deutlich von dem Winkel δ zwischen der opti-

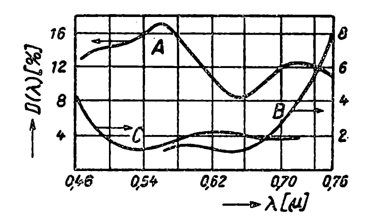


Abb. 53 Spektrale Durchlässigkeit eines Jenaer Grauglases 1,5 mm (A), Corning-Filters (B) und eines Leeds-Northrup-Filters (C)

schen Achse der Anordnung und der Visierrichtung des optischen Pyrometers abhängt. Es gilt

$$\varrho = \varrho_0 \left[1 - 1{,}3 \sin^4 \left(\frac{\delta}{2}\right)\right].$$

Nach BENFORD, LLOYD und SCHWARZ (*53*) lassen sich bei senkrechtem Einfall für Magnesiumkarbonat $MgCO_3$ und Magnesiumoxyd MgO für verschiedene Wellenlängen die folgenden Werte angeben:

λ (μ)	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	weißes Licht
$MgCO_3$	0,967	0,977	0,984	0,987	0,989	0,983
MgO	0,980	0,985	0,990	0,994	0,996	0,991

Für die Durchlässigkeit der Linse kann man etwa den Wert $D_L = 0{,}9$ einsetzen, sofern keine experimentell ermittelten Werte verfügbar sind.

Rauchgläser. Rauchgläser stellen ein bequemes Mittel zur Lichtschwächung dar, weisen jedoch den Nachteil auf, daß ihre Durchlässigkeit von der spektralen Energieverteilung der zu untersuchenden Strahlungsquelle abhängt. In Abb. 53 ist die Durchlässigkeit $D(\lambda)$ von 3 Rauchgläsern in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Diese ist also keine Konstante, sondern hängt von der Energieverteilung des Strahlers ab. Bezeichnet man die Durchlässigkeit des Filters bei der Wellenlänge λ mit $D(\lambda)$ und besitzt der Strahler die Inten-

sitätsfunktion $I(\lambda, T)$, so ist die Durchlässigkeit des Filters zwischen λ_1 und λ_2 durch die Beziehung

$$D_{\lambda_1}^{\lambda_2} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D(\lambda) \cdot I(\lambda, T)\, d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda, T)\, d\lambda} \tag{1/90}$$

gegeben.

Werden zwei oder mehrere Rauchgläser hintereinandergeschaltet, so errechnet sich die Durchlässigkeit der Kombination nicht durch Multiplikation der Einzelwerte, sondern muß durch eine neue Integration gefunden werden, indem in Gleichung (1/90) an Stelle von $D(\lambda)$ das Produkt $D_1(\lambda) \cdot D_2(\lambda)$ eingeführt wird.

Neutrale Filter. Neuerdings sind sogenannte *neutrale Graugläser* im Handel, deren Durchlässigkeit in bestimmten Spektralbereichen fast konstant ist. THEISSING und GOEBERT (*921*) gelang es, durch Kombination von Ruß- und Metallschichten Filter gleichmäßiger Durchlässigkeit mit den Werten $D = 0{,}1$ bis 0,6 herzustellen. Da die Durchlässigkeit einer Rußschicht mit zunehmender Wellenlänge wächst, die einer Metallschicht aber abnimmt, kann man bei sorgfältiger Belegung und Dimensionierung der beiden Schichten eine konstante Durchlässigkeit erzielen.

1.52 *Gesamtstrahlungspyrometer*

1.521 Allgemeines

Wird die Strahlung des gesamten oder eines großen Wellenlängenbereiches gemessen, so spricht man von *Gesamtstrahlungspyrometern.* Nach dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz (1/31) ist dabei die aufgefangene Strahlung bzw. der dieser äquivalente Ausschlag des Meßinstrumentes proportional $T^4 - T_0^4$, wenn das Meßgerät die Temperatur T_0 besitzt und der Strahler ein schwarzer Körper ist. Für *nichtschwarze* Körper erhält man eine „*schwarze Strahlungstemperatur*“ T_g, die der eines schwarzen Körpers gleicher Gesamtstrahlungsenergie entspricht. Kennt man das Gesamtemissionsvermögen ε_g des Strahlers, so berechnet sich die wahre Temperatur aus

$$T = \frac{T_g}{\sqrt[4]{\varepsilon_g}}\,.$$

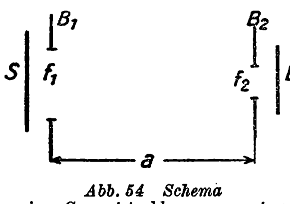


Abb. 54 Schema eines Gesamtstrahlungspyrometers

In Abb. 54 ist die grundsätzliche Anordnung für die Gesamtstrahlungsmessung dargestellt: Die vom schwarzen Körper S ausgehende Strahlung gelangt durch die Blenden B_1 am Strahler und B_2 auf den Empfänger E. Bezeichnet man den Abstand der beiden Blenden mit a, so berechnet sich der auf den Empfänger fallende Energiestrom zu

$$q = \frac{\sigma}{\pi} \cdot \frac{f_1 \cdot f_2}{a^2} (T^4 - T_0^4), \tag{1/91}$$

wenn f_1 und f_2 die Blendenöffnungen in cm² und σ die Gesamtstrahlungskonstante darstellen und weder Blenden noch Empfänger rückstrahlen.

Befindet sich z.B. der Strahler auf dem Goldschmelzpunkt, so wird mit $\sigma = 5{,}75 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{W} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{Grad}^{-4}$, $f_2 = 1\,\mathrm{cm}^2$ und $a = 50\,\mathrm{cm}$, die am Empfänger in Wärme umgesetzte Leistung $q = 0{,}3\,\mathrm{mW} \cdot f_1$. Das thermische Gleichgewicht des Empfängers (Thermoelement oder -säule, Bolometer) stellt sich dadurch ein, daß dieser ebensoviel Energie, wie er empfängt, durch Strahlung, Konvektion und Wärmeleitung wieder verliert. Die mit empfindlichsten Empfängern noch nachweisbare Strahlungsleistung beträgt etwa 10^{-11} W.

1.522 Strahlungsempfänger

Für die Zwecke der Strahlungsmessung im gesamten Spektralbereich kommen vier verschiedene Arten von Meßgeräten in Frage: das *Thermoelement, Bolometer, Radiometer* und *Mikroradiometer*. Diese Strahlungsempfänger unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit nicht stark voneinander, da bei allen die Empfindlichkeitsgrenze durch die thermodynamischen Schwankungserscheinungen und die Unsicherheit der Galvanometereinstellung gegeben ist. CZERNY (*182*) und DAHLKE und HETTNER (*186*) haben ausführlich die Grenzempfindlichkeit der Strahlungsempfänger untersucht. Um die Meßempfindlichkeit zu erhöhen, sind Relais in Gebrauch, mit denen der Ausschlag des Primärinstrumentes um 2 bis 3 Zehnerpotenzen vergrößert werden kann (*57, 245, 665, 846*), wobei natürlich größte Erschütterungsfreiheit des Hauptinstrumentes Voraussetzung ist. Eine Zusammenstellung der mit verschiedenen Empfängern erzielbaren Nachweisempfindlichkeiten wurde von VAN ZANDT (*1006*) gegeben, worin der gerade noch nachweisbare Energiestrom in Abhängigkeit von der Wellenlänge für eine Empfängerfläche von 1 mm² bei einer Einstrahlungsdauer von 2,5 s angegeben wird. Danach liegt beim Thermoelement und dem Bolometer der Grenzwert unabhängig von der Wellenlänge bei 10^{-11} W, beim Radiometer und Mikroradiometer ist er etwas geringer. Über die im Infrarot verwendeten Strahlungsempfänger wird ausführlicher in Bd. IV/1 berichtet.

Schwärzung der Strahlungsempfänger. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich im thermischen Gleichgewicht die Temperatur des Strahlungsempfängers so einstellt, daß die absorbierte Energie gleich der abgeführten ist. Durch Schwärzung der Empfängerfläche soll deshalb erreicht werden, daß für alle emittierten Wellenlängen das Absorptionsvermögen des Empfängers Eins ist. Es sind eine Reihe von Rezepten bekannt (*392*), von denen das Schwärzen mit Platinschwarz, Ruß und Wasserglas, Dampf von Wismut, die besten Ergebnisse liefern und bis zu einigen μ ein Reflexionsvermögen von nur 0,3 bis 2% aufweisen. Nach MÜLLER (*681*) läßt sich die Absorption des Empfängers beträchtlich erhöhen, wenn man diesen mit spiegelnden Wänden umgibt.

Thermoelemente (*303*), die als Strahlungsempfänger dienen, sollen eine möglichst hohe Thermokraft und eine geringe Wärmeableitung durch die Schenkel des Elementes besitzen. Die Beseitigung der Wärmekonvektion durch Evakuieren wirkt sich nur dann vorteilhaft aus, wenn die Wärmeverluste durch Leitung und Abstrahlung bereits sehr gering sind. Dabei ist zu beachten, daß bei sehr

guter Wärmeisolation des Strahlungsempfängers die *Einstellzeit* bis zum thermischen Gleichgewicht groß wird und eine große Anzeigeverzögerung bewirkt. Sind fortlaufende Registrierungen oder Messungen bei veränderlicher Strahlertemperatur durchzuführen, so ist ein gut wärmeleitendes Füllgas wie Wasserstoff oder Helium trotz geringerer Thermospannungen vorzuziehen.

Von MOLL (*663*) wird ein Vakuum-Thermoelement angegeben, das bei einer Auffangfläche von 0,3 mm² und 1 μ Dicke bei einer Bestrahlung mit nur $4 \cdot 10^{-6}$ W eine EMK von 25 μV liefert. Die Einstelldauer beträgt 3 s und der Widerstand 150 Ohm. Die sehr spröden Metalle *Antimon* und *Wismut*, die zwar eine sehr

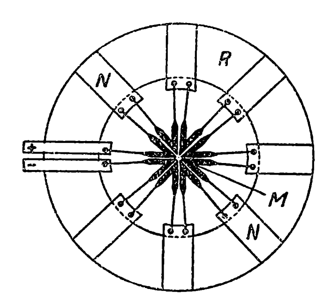


Abb. 55 Thermosäule für Pyrometer

hohe Thermokraft liefern, jedoch sehr schwer zu verarbeiten sind, wurden von PFUND (*729*) in einem Element benutzt, das eine Thermokraft von 120 μV/°C liefert.

Um die Empfindlichkeit dieser Strahlungsempfänger zu erhöhen, kann man mehrere Thermoelemente zu einer Säule hintereinanderschalten, wobei die nichtbestrahlten *Nebenlötstellen* auf etwa konstanter Temperatur zu halten sind. Nach KERKHOF (*583*) erhöht sich der Instrumentenausschlag für konstante eingestrahlte Energie bei n Elementen und richtiger Widerstandsanpassung an das Galvanometer um den Faktor $\sqrt{n}$. In Abb. 55 ist eine für pyrometrische Zwecke geeignete Form einer Thermosäule dargestellt, bei der die dünnen Drähtchen radial angeordnet und an den Meßlötstellen M dünn ausgewalzt werden. Die Nebenlötstellen N sind an schmalen Blechstreifen auf einem Glimmerring R befestigt.

Von MOLL und BURGER (*664*) wurde ein Vakuum-Thermoelement angegeben, das aus nur 1 μ dicken Manganin- und Konstantanfolien besteht. Diese werden aus dickeren, zusammengelöteten und dann ausgewalzten Folien geschnitten. Nach MÜLLER (*680*) lassen sich sehr empfindliche Thermoelemente auf folgende Weise herstellen: ein elektrolytisch hergestellter Nickelstreifen wird zur Hälfte mit Kupfer, auf der anderen Hälfte mit Chrom galvanisch überzogen. Nach dem Glühen haben sich durch Diffusion der übereinanderliegenden Metallschichten eine scharf abgegrenzte Nickel-Kupferlegierung (Konstantan) und eine Nickel-Chromlegierung gebildet, die gegeneinander eine hohe Thermokraft besitzen. Die nur 0,1 μ dicken Thermoelemente besitzen eine hohe Empfindlichkeit und eine geringe Einstellzeit.

Von GARDON (*297*) wurde zur Messung großer Strahlungsintensitäten ein neuartiges Thermoelement angegeben, bei dessen Konstruktion besonderer Wert auf eine sehr kleine Zeitkonstante gelegt wurde. Das Instrument besteht, wie in Abb. 56 schematisch gezeigt wird, aus einem massiven Kupferring R, über den eine sehr dünne Konstantanfolie F gespannt und am Rande verlötet ist, wodurch diese Nebenlötstelle konstante Temperatur besitzt. Als Hauptlötstelle wirkt der in der Mitte angelötete feine Kupferdraht D. Die von der geschwärzten Folie empfangene Strahlungsenergie fließt radial an den Kupferring ab, wobei entsprechend der an der Hauptlötstelle wirksamen Temperatur eine Thermospannung erzeugt wird. Diese beträgt für die vorliegende Anordnung pro cal/cm² · s eingestrahlter Leistung

$$\frac{E}{q} = 0{,}183\,\frac{R^2}{d}\,(\mathrm{mV}),$$

wenn R der Radius und d deren Dicke in cm bedeuten. Die dazugehörige Zeitkonstante berechnet sich zu

$$\tau_0 = 3{,}7 \cdot R^2\,(\mathrm{s}).$$

Abb. 56
Thermoempfänger nach GARDON

Nachfolgend sind für einige ausgeführte Instrumente die Daten zusammengestellt:

Durchmesser der Folie (cm)	0,034	0,107	0,34
Foliendicke (μ)	2,5	2,5	25
Theor. Empfindlichkeit in mV/cal/cm² · s	0,21	2,1	2,1
Theor. Zeitkonstante (s)	0,001	0,011	0,106
Max. zu messende Intensität in cal/cm² · s	33	6,3	6,3
Dabei auftr. EMK (mV)	7	13	13

Die experimentellen Ergebnisse an ausgeführten Radiometern zeigten, daß die theoretischen Werte der Tabelle mit guter Näherung erreicht werden können. Ein großer Vorteil dieser Bauart besteht darin, daß diese Empfänger infolge der kleinen Zeitkonstante sich auch für den Nachweis sehr viel geringerer Strahlungsintensitäten eignen, wenn man die Strahlung periodisch unterbricht und mit Wechselstromverstärkern arbeitet.

Für die empfindlichsten Strahlungsthermoelemente wird von SUTHERLAND (*906*) je μW absorbierter Strahlung eine Thermospannung von 20–50 μV angegeben. Bei einer Empfängerfläche von etwa 0,5 mm² sind demnach 6 μW erforderlich, um eine Thermokraft von 1 μV zu erhalten.

Die Grenze der Meßmöglichkeit ist andererseits durch den Störpegel der *spontanen Wärmeschwankungen* gegeben (*183, 741*) und liegt bei Zimmertemperatur bei etwa $5 \cdot 10^{-11}$ W absorbierter Strahlungsleistung, was einer Bestrahlungsstärke von 10^{-8} W/cm² und einer Thermospannung der Größenordnung 10^{-9} V entspricht. Die Messung dieser sehr kleinen Spannung macht erhebliche Schwierigkeiten, auch wenn höchstempfindliche Galvanometer verwendet

werden. Da besonders bei technischen Strahlungsmessungen die Verwendung hochempfindlicher Anzeigeinstrumente fehl am Platze ist, sind eine Reihe von Verfahren zur Verstärkung sehr kleiner Thermospannungen angewandt worden, unter denen die in § 1.353 besprochene *selbsttätige Kompensation* die aussichtsreichste ist. Die in Abb. 31 schematisch dargestellte lichtelektrische Kompensation ist von Leo und Hübner (*595*) für den vorliegenden Zweck wesentlich verbessert worden und eignet sich zur Messung von Spannungen bis herab zu 10^{-7} V, was einer Strahlungsleistung von 10^{-9} W entspricht.

Die dabei verwendete Schaltung, deren Wirkungsweise aus Abb. 31 hervorgeht, ist in Abb. 57 wiedergegeben. Das Thermoelement liegt an den Klemmen

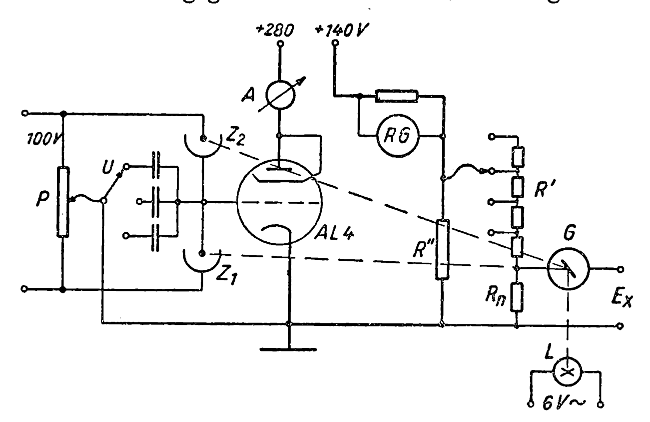


Abb. 57 Photozellenkompensator nach LEO und HÜBNER (595)

E_x des Meßkreises, in dem als Steuerinstrument G ein Spannband-Galvanometersystem von 2 s Einstellzeit und 2,6 μV/mm Spannungsempfindlichkeit mit dem kleinen konstanten Widerstand $R_n = 0{,}1$ Ohm in Serie liegt. Dieser Widerstand bildet einen Teil eines stufenweise regelbaren Spannungsteilers R', der parallel zu einem Festwiderstand R'' von 10 Ohm liegt. Damit wird erreicht, daß nur ein Teil (1/10 bis 1/1000) des Anodenstromes durch den Widerstand R_n fließt und die Kompensation sehr kleiner Spannungen ermöglicht, ohne sehr kleine Widerstände R_n verwenden zu müssen. Der Regelkreis besteht aus der als Triode verwendeten Vierpolröhre AL 4, einer stabilisierten Anodenspannungsquelle U_a von 140 V und dem erwähnten konstanten Anodenwiderstand R'' von 10 Ohm. Der Anodenstrom kann entweder am Milliamperemeter A abgelesen oder durch ein Registriergerät RG fortlaufend aufgezeichnet werden. Die Steuerphotozellen Z_1 und Z_2 („Infram-"Zellen der Fa. Pressler), zwischen denen das Röhrengitter liegt, werden von einer getrennten Batterie von 100 V gespeist. Mit Hilfe eines Potentiometers P kann der Arbeitspunkt der Röhre passend eingestellt werden und zwar so, daß der Anodenstrom fast Null wird, wenn beide Photozellen annähernd gleich belichtet werden. Die Zellen werden über den Galvanometerspiegel von der Niedervoltlampe L beleuchtet, die durch einen Kondensor vergrößert auf den Zellen abgebildet wird. Für die größeren Meßspannungen lassen sich durch den Umschalter U zwischen Kathode und

Gitter der Röhre Kapazitäten von 0,003 bis 0,026 μF einschalten, die in allen Meßbereichen eine nahezu aperiodische Einstellung gewährleisten und Regelschwingungen vermeiden.

Die erzielte Empfindlichkeit betrug etwa 8 mA/μV und lieferte mit einem Linienschreiber von 120 mm Registrierbreite je Millimeter Ausschlag eine Spannung von 0,025 μV bei einer Genauigkeit von etwa 0,5%.

Bolometer sind Widerstands-Strahlungsempfänger von nur wenigen μ Dicke und einigen mm² Fläche, deren Widerstand in einer WHEATSTONE-Brücke gemessen wird. Sie werden sowohl als Luft- oder Vakuumbolometer verwendet und besitzen nur einige Zehntel Sekunden Einstellzeit. In einer neueren Arbeit hat KONOSENKO (*562*) einen Überblick über die modernen Bolometer gegeben.

Die verbreitetste Schaltung benutzt eine WHEATSTONE-Brücke, in der der Bolometerwiderstand R_x mit den 3 Festwiderständen R_1, R_2 und R_3 im Gleichgewicht ist, und deren Diagonalzweig über ein Galvanometer vom Widerstand R_g geschlossen ist. Bei Bestrahlung des Bolometers ändert sich dessen Widerstand und liefert einen Galvanometerstrom

$$I_g = \left(I_1 \frac{R_x + R_1}{R_1}\right) \cdot \left[\frac{R_x R_2 - R_1 R_3}{R_g (R_1 + R_2 + R_3 + R_x) + (R_1 + R_2)(R_2 + R_3)}\right], \tag{1/92}$$

wenn I_1 der durch das Bolometer fließende Strom ist. Um den Einfluß des Brückenstromes auf das Brückengleichgewicht zu eliminieren, wird oft ein Zweig der Brücke aus zwei gleichen Bolometern gebildet, von denen nur eines bestrahlt wird. An Stelle des Galvanometers, das sich nur für stationäre Apparaturen eignet, läßt sich auch ein Röhrenverstärker anwenden, wenn man die Brücke mit Wechselspannung von einigen Hundert Hz speist. Infolge der geringen Trägheit moderner Bolometer besteht eine weitere Anzeigemöglichkeit darin, die zu messende Strahlung periodisch zu unterbrechen und die resultierenden periodischen Widerstandsänderungen durch Wechselstrommethoden nachzuweisen.

Zum Unterschied zu den Photoelementen, die nur *selektive Absorption* zeigen, bestehen für die Bolometer hinsichtlich der meßbaren Wellenlänge keine Grenzen. In ähnlicher Weise wie beim Thermoelement nimmt das Bolometer eine Temperatur und damit einen Widerstand an, bei dem die aufgenommene Strahlungsleistung im Gleichgewicht zur emittierten Energie und den Wärmeverlusten steht. Die Wärmeleitungsverluste sind bei dünnen Folien und Zuleitungsdrähten gering; die Konvektionsverluste lassen sich durch Evakuieren der Zelle und die Strahlungsverluste durch Kühlung mit flüssiger Luft merklich herabsetzen (*41*, *667*). In ähnlicher Weise wie beim Thermoelement wird die Empfindlichkeit des Bolometers nicht durch die pro mW eingestrahlter Leistung erzeugte Widerstandserhöhung allein bestimmt, sondern auch durch die Zeitkonstante (*25*)

Die Empfindlichkeitsgrenze jedes physikalischen Anzeigeinstrumentes ist bekanntlich durch die ungeordnete Wärmebewegung gegeben, wobei der während der Meßzeit t aufgenommene Energiebetrag mindestens der BOLTZMANNschen

Energie $k \cdot T$ entsprechen muß (BOLTZMANN-Konstante $k = 1{,}63 \cdot 10^{-16}$ erg/°K). Folglich ist die Mindestleistung

$$\dot{W} = k \frac{T}{t}$$

erforderlich. Da t umgekehrt proportional der Bandbreite $\Delta \nu$ eines Wechselspannungsempfängers ist, gelangt man auf diese Weise zur bekannten NYQUIST-Beziehung

$$U^2 = 4\, k\, T\, R_x\, \Delta \nu\,, \tag{1/93}$$

wobei R_x der Bolometerwiderstand, U die *Rauschspannung* und T die absolute Temperatur des Empfängers ist. Andrerseits hängt die Bandbreite mit der Zeitkonstanten τ des Bolometers durch die Beziehung $\Delta \nu = \frac{1}{2} \pi \tau$ zusammen, wobei τ von der Masse, der spezifischen Wärme c, dem Temperaturkoeffizienten α und der Wärmeableitung abhängt. Als statische Empfindlichkeit E_0 des Bolometers bezeichnet man die auf eine absorbierte Wärmestrahlung $W \cdot F$ bezogene Spannungsänderung ΔV, d.h.

$$E_0 = \frac{\Delta V}{W \cdot F} = \frac{\alpha \cdot R_x \cdot I_1 \cdot \Delta T}{F \cdot W}\,, \tag{1/94}$$

wenn ΔT die dabei hervorgerufene Temperaturänderung bedeutet. Für eine Brücke aus symmetrischen Widerständen ($R_x = R_3$, $R_1 = R_2$) erhält man schließlich nach BAUER (*41*) für die absolute Empfindlichkeit den Ausdruck

$$E_0 = \frac{\alpha}{2\,(k\, T \cdot \Delta \nu)^{1/2}} \sqrt{\frac{\Delta T}{\gamma \cdot F}} \sqrt{\frac{\gamma^2}{\omega^2 \cdot c^2 + \gamma^2}}\,, \tag{1/95}$$

wenn γ der für die Wärmeableitung verantwortliche Koeffizient und ω die Kreisfrequenz der Modulation ist, mit der der Empfänger periodisch abgeblendet wird. Die Empfindlichkeit des Bolometers im Wechsellichtbetrieb ist demnach dem Bolometerstrom und den Temperaturkoeffizienten direkt proportional und sinkt mit $\frac{1}{\sqrt{F}}$ und wachsender Temperatur.

Hochempfindliche und trägheitsarme Bolometer sollen nach Gleichung (1/95) eine möglichst geringe Wärmekapazität und eine kleine Auffangfläche F besitzen. Sie werden in Form von aufgedampften Metall- oder Halbleiterschichten hergestellt, deren Dicke zwischen 10^{-4} und 10^{-5} cm liegt. Da Metallschichten dieser Dicke meist nicht genügend Festigkeit besitzen, werden sie auf Trägerfolien geringer Wärmekapazität aufgedampft, wozu sich Filme aus Glas, Quarz, Glimmer oder Cellophan von einigen μ Dicke eignen (*9*, *73*). Nach BROCMAN (*109*) lassen sich dünne Nickelfilme galvanisch auf eine dünne Kupferfolie niederschlagen, die anschließend in konzentrierter Zyankalilösung aufgelöst wird. Im allgemeinen stellt man die metallischen Schichten durch Kathodenzerstäubung her. Als Elektrodenmaterial hat sich aufgestäubtes Gold als zuverlässiges Material erwiesen. Die Bestimmung der Schichtdicke ist schwierig, da die Oberfläche unregelmäßig ist und Poren aufweist und daher meist größeren

spezifischen elektrischen Widerstand besitzt. Die sicherste Dickenbestimmung scheint die Messung der Lichtabsorption zu bilden.

Das von MOON und MILLS (*667*) beschriebene Vakuumbolometer besteht aus einer Wolframfolie und besitzt bei einer Auffangfläche von 0,04 cm^2 eine Empfindlichkeit von 0,068 V · cm^2/W. Ein Nickelbolometer nach BROCMAN gestattet bei einer Empfindlichkeit von 0,076 V · cm^2/W noch eine Strahlungsenergie von $9 \cdot 10^{-6}$ W nachzuweisen und besitzt eine Zeitkonstante von $5 \cdot 10^{-3}$ s. Weitere Ausführungsbeispiele sind Tabelle 20 zu entnehmen.

Seit einigen Jahren hat ein neuartiger Strahlungsempfänger Eingang in die Infrarot-Spektroskopie gefunden, der unter den Begriff *thermopneumatischer Empfänger* fällt und zuerst von GOLAY (*326*) angegeben wurde. Diese als GOLAY-Zellen bezeichneten Detektoren beruhen auf der Tatsache, daß sich in einer abgeschlossenen, mit Gas gefüllten Kammer bei Absorption von Strahlungsenergie der Gasdruck erhöht. Da Gase selbst nur in geringem Maße und selektiv absorbieren, werden in die Zelle dünne Metallschichten gebracht, die über große Spektralgebiete gleichmäßig absorbieren. Als Füllgase werden solche mit großem Wärmeleitvermögen und kleiner spezifischer Wärme verwendet. Zur Anzeige der sehr geringen Druckänderungen benutzt man als Zellenabschluß dünne Metall- oder organische Folien, deren Durchbiegung mit Hilfe optischer oder elektrischer Methoden nach Art des Kondensatormikrophons (s. Bd. I/2, § 4.4) gemessen wird.

In Abb. 58 ist vereinfacht eine GOLAY-Zelle im Schnitt dargestellt, bei der die Durchbiegung der Membran elektrisch gemessen wird (*335*). Die Absorptionskammer A besteht aus einem Isolierring R, auf dessen Vorderseite ein Glimmerfenster G gasdicht aufgekittet ist. Zur Absorption der auffallenden Gesamtstrahlung dient die Absorberfolie F aus Kollodium, die etwa 0,5 μ dick und mit einer im Hochvakuum aufgedampften Goldschicht von etwa 600 Å Dicke versehen ist. Die Rückseite der Zelle besteht aus einer 10 μ dicken Aluminiummembran M, die verschieden stark gespannt werden kann. Die Durchbiegung dieser Membran wird mit hochfrequenztechnischen Mitteln aus der Kapazitätsänderung zwischen M und einer im festen Abstand von nur etwa 20 μ angebrachten Gegenelektrode E bestimmt. Um die Zusatzdämpfung infolge des Gaspolsters zwischen M und E zu verringern, ist die Elektrode mit breiten Längsschlitzen versehen. Als Füllgas wird Luft oder Xenon von Atmosphärendruck benutzt.

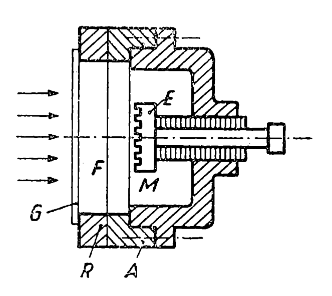


Abb. 58 GOLAY-Zelle

Die theoretische Behandlung dieses Strahlungsempfängers (*327*) geht davon aus, daß die in der Zelle absorbierte Strahlungsenergie die innere Energie der Gasfüllung vergrößert und äußere Arbeit bei der Durchbiegung der Meßmembran leistet. In erster Näherung erhält man für die Durchbiegung der Membran

$$\Delta x = \frac{R}{s \cdot m \cdot c_v \cdot d} \, \Delta Q_{\text{abs}},$$

wobei R die Gaskonstante, s die Membransteifigkeit, m und c_v Molekulargewicht und spezifische Wärme bei konstantem Volumen des Füllgases, d die Kammertiefe und ΔQ_{abs} die absorbierte Energie bedeuten. Die Empfindlichkeit der GOLAY-Zelle läßt sich also durch Verwendung eines leichten Füllgases mit kleiner spezifischer Wärme vergrößern. Da die Zelle durch eine rotierende Lochscheibe periodisch bei einer Frequenz zwischen 5 und 15 Hz abgedeckt wird, spielt die Wärmeleitfähigkeit des Füllgases und damit auch die Zellentiefe d für die Frequenzabhängigkeit der Anzeige eine gewisse Rolle. Zur Messung der Membrandurchbiegung Δx wird die Methode der „*halben Resonanzkurve*" (s. Bd. I/2, § 4.4) benutzt.

Die kleinste noch nachweisbare Strahlungsenergie sollte theoretisch bei $5 \cdot 10^{-12}$ W liegen, wird jedoch durch Rauschstörungen, unvollkommene Absorption, periodische Abblendung und Fensterverluste etwa um den Faktor 10 größer, was mit den experimentell beobachteten Werten übereinstimmt.

Dielektrische Bolometer beruhen auf der Temperaturänderung der Dielektrizitätskonstanten und werden in einer Kapazitätsmeßbrücke verwendet. EWLES (*264*) benutzte einen mit Tellur geschwärzten Nitrobenzolfilm, an dem sich zu beiden Seiten Goldelektroden befanden. Das Instrument wies die außerordentlich hohe Empfindlichkeit von 1,5 V · cm²/W bei einer Schichtdicke von $5 \cdot 10^{-4}$ cm und einer Auffangfläche von 0,5 mm² auf. Ein von NIVEN angegebenes Bolometer besteht aus einem Zellophanfilm von 0,02 mm Dicke und Aquadag-Elektroden.

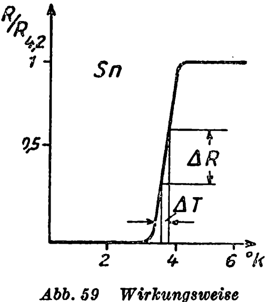


Abb. 59 Wirkungsweise des Supraleitungsbolometers

Halbleiterbolometer aus den Oxyden von Cu, Mn, Co und Ni erweisen sich wegen ihres großen Temperaturkoeffizienten von etwa 4%/° C als außerordentlich empfindlich. Bei einer Dicke von 10^{-2} mm und 0,5 mm² Fläche liegen die Widerstände in der Größenordnung von 10^6 Ohm. Sie gestatten bei einer Zeitkonstanten von 5 ms noch 10^{-10} W nachzuweisen.

Bei den *Supraleitungsbolometern* wird der in der Nähe des Sprungpunktes große Temperaturkoeffizient supraleitender Elemente oder Legierungen benutzt. Eine Reihe von reinen Metallen und Legierungen zeigt bekanntlich bei sehr tiefen Temperaturen das Phänomen der *Supraleitung*, d. h., ihr elektrischer Widerstand verschwindet beim Unterschreiten einer bestimmten Temperatur fast unstetig. In Abb. 59 ist die Sprungkurve von *Zinn* aufgetragen, wobei sich der Widerstandsabfall innerhalb eines Temperaturintervalls von einigen Hundertstel Grad erstreckt. Wird durch einen Gaskryostaten die Temperatur der supraleitenden Probe auf einen konstanten Wert im Bereich der Sprungkurve gehalten, so genügen schon außerordentlich geringe Temperaturerhöhungen, um den Widerstand merklich zu ändern. Ein solches Bolometer zeigt eine hohe Empfindlichkeitsschwelle von etwa 10^{-10} W, einen Widerstandskoeffizienten von etwa 100 Ohm/° K und wegen der niedrigen Temperaturen geringes Rauschen.

Von ANDREWS, MILTON und DESORBO (*22*) und FUSON (*293, 294*) wurden Supraleitungsbolometer aus *Niobiumnitrid* beschrieben, deren Sprungtemperatur bei

etwa 15° K liegt. Die Nb-Nitrid-Schicht von 0,025 mm Dicke und 1,25 mm² Fläche war mit Bakelitlack auf einen Kupferträger aufgeklebt und wies je nach Lackdicke eine Zeitkonstante von 1 bis 20 ms auf. Das Bolometer mit dem zylindrischen Kupferträger befand sich in einem mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Kryostaten, der außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Das eigentliche Bolometer war evakuiert und wurde mittels einer elektrischen Heizeinrichtung sehr genau auf konstanter Temperatur gehalten (*439*). Zur Grobregulierung der Temperatur wurde der Druck über dem verdampfenden Wasserstoff ebenfalls konstant gehalten. In Tabelle 19 sind die Leistungen einiger ausgeführter Bolometer dieser Bauart zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß das Supraleitungsbolometer den anderen Bolometern weitaus überlegen ist; es erfordert jedoch komplizierte Zusatzeinrichtungen und ist weniger beweglich.

Tabelle 19 Supraleitungsbolometer

Autor	Bolometerfläche mm²	Grenzempfindlichkeit in 10^{-10} W	Zeitkonstante in ms	Modulationsfrequenz in Hz	Bandbreite des Verstärkers in Hz
Fuson	0,7	42	0,9	360	4000
Fuson	1,6	186	0,8	360	4000
Fuson	0,4	430	1,7	360	4000
Fuson	6,4	1100	4,2	360	4000
Andrews, Milton und Desorbo	1,0	5	0,5	13	1000
Milton	0,8	10	0,3	—	5000
Nelson	0,8	35	1,8	27	—

Schließlich werden in Tabelle 20 alle Typen moderner Bolometer zusammengestellt und ihre Leistungen miteinander verglichen.

Das *Mikroradiometer* besteht aus einem Thermoelement, das durch einen Kupferbügel zu einem Stromkreis geschlossen ist. Dieser Bügel befindet sich ähnlich der Spule eines Drehspulinstrumentes in einem radialen, homogenen Magnetfeld und ist an einem dünnen Quarzfaden aufgehängt. Es vereinigt demnach Thermoelement und Galvanometer, ist im Gebrauch jedoch unbequem.

Im *Radiometer* (*433*) sind an einem dünnen Quarzfaden zwei Glimmerplättchen aufgehängt, von denen das eine geschwärzt ist. Der Druck innerhalb des Radiometergefäßes muß etwa 10^{-2} Torr betragen. Die auf beide Plättchen fallende Strahlung ruft wegen des unterschiedlichen Absorptionsvermögens eine Temperaturdifferenz hervor, die den reflektierten Gasmolekülen verschiedene Geschwindigkeiten verleiht. Diese Radiometerkräfte steigen mit fallendem Druck, erreichen ein Maximum und nehmen dann wieder ab (s. Bd. I, S. 111).

Mikroradiometer und Radiometer werden heute nur gelegentlich zu Strahlungsmessungen herangezogen, da ihnen die modernen thermoelektrischen Strahlungsempfänger und Bolometer hinsichtlich Empfindlichkeit und bequemerer Handhabung beachtlich überlegen sind.

Tabelle 20 Eigenschaften moderner Bolometer

Autor	Material	Fläche mm²	Dicke μ	Zeit-konstante s	Grenz-empf. W	Modul.-Frequenz Hz	Empf. $\frac{Vcm^2}{W}$	Wider-stand Ohm
MOON u. MILLS	W	4	–	–	–	–	0,068	–
BROCMAN	Ni	5,3	–	$5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$	–	0,076	–
AIKEN, CARTER und PHILLIPS	Au	2,75	0,05	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	10^{-7}	30	0,12	20–200
GURTNER	Fe	10	15	0,8	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	30	–	–
EWLES	Nitrobenzol	0,5	5	0,1	10^{-8}	10	1,5	2000
NIVEN	Cellophan	2	20	–	–	–	–	100–300
MOON und STEINHARDT	Cellophan	400	23	3,5	$3 \cdot 10^{-8}$	8	–	–
BRATTAIN und BECKER	Oxyde v. Mn, Co, Ni	0,6	10–20	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$	30	–	$4 \cdot 10^{6}$
BECKER und MOORE	Oxyde v. Mn, Co, Ni	0,6	10–20	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-10}	15	3,0	$2 \cdot 10^{6}$
BAUER	Cu_2O	7	17	2,2	$6 \cdot 10^{-8}$	–	1000	$1{,}5 \cdot 10^{8}$
FUSON	NbN	1	25	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-8}$	360	–	15
ANDREWS, MILTON und DESORBO	NbN	1,25	6	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-10}$	13	–	14
MILTON	NbN	0,8	–	0,3	10^{-9}	–	–	–

1.523 Gesamtstrahlungspyrometer mit Thermoelement

Das erste Gesamtstrahlungspyrometer wurde 1904 von FÉRY konstruiert, wobei die einfallende Strahlung auf ein freiliegendes Thermoelement mit Hilfe eines vergoldeten Hohlspiegels konzentriert wird. Das Eisen-Konstantan-Element liefert bei Bestrahlung mit einem schwarzen Körper von 1200° C etwa 4 mV. Allerdings muß das Gerät empirisch geeicht werden, da wegen des von der Wellenlänge abhängigen Reflexionsvermögens des Spiegels die auf das Thermoelement fallende Strahlung nicht mehr dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz entspricht.

Bei den technisch gebräuchlichen Pyrometern verwendet man an Stelle des Hohlspiegels Linsen und baut das Thermoelement in eine Glas- oder Quarzglocke ein. In Abb. 60 ist der Aufbau eines solchen Instrumentes (*Ardometer*)

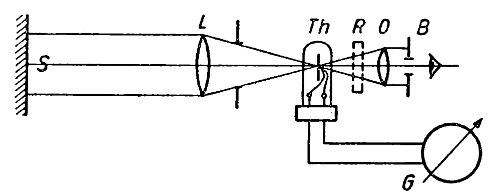


Abb. 60 Gesamtstrahlungspyrometer

schematisch wiedergegeben. Die vom Strahler S ausgehende Strahlung wird durch ein Objektiv L auf dem Thermoelement Th abgebildet und vom Instrument G gemessen. Mit Hilfe des Okulars O und der Blende B wird das Meßobjekt anvisiert. Zum Anvisieren sehr heller Objekte kann vor das Okular ein Rauchglas R geschaltet werden. Die Lötstelle des Thermoelementes ist mit einem geschwärzten Platinplättchen von 3 mm Durchmesser versehen, das vom Bild des Strahlers vollkommen überdeckt sein muß. Das Instrument ist mit verschiedenen Meßbereichen versehen, die von 600 bis 2000° C reichen. Zwischen der EMK des Thermoelementes und der Temperatur besteht die Beziehung

$$e = A_t \cdot \alpha_t \cdot \sigma \cdot T^4 ,$$

wobei α_t eine empirisch zu ermittelnde Größe ist, die von der Temperatur abhängt. Die Absorption und Reflexion der Optik wird durch die Größe A_t berücksichtigt.

Beim Gesamtstrahlungspyrometer nach HASE (Pyrradio) ist eine besondere Temperaturkompensation vorgesehen, um es ohne Kühlung auch bei höheren Umgebungstemperaturen verwenden zu können. Das Anzeigeinstrument ist eingebaut, so daß ein handliches Gerät entsteht. Eine ausführliche Theorie des Gesamtstrahlungspyrometers wurde von HARRISON und WANNEMAKER (*374*) gegeben.

1.524 Gesamtstrahlungspyrometer mit Photozellen (*373, 600, 865*)

Zu den Gesamtstrahlungspyrometern lassen sich auch bedingt die Instrumente mit Photozellen rechnen, deren Trägheitslosigkeit besonders für die Messung veränderlicher Temperaturen von Vorteil ist. Da die Anzeige eines

solchen Gerätes von der spektralen Empfindlichkeitsverteilung der verwendeten Zellen, meist Vakuum-Photozellen mit Alkalikathoden, abhängt, muß die Eichung empirisch erfolgen. Für technische Geräte werden oft Kompensationsschaltungen angewandt, in denen zwei Photozellen in einer Brückenanordnung liegen. Während die Hauptzelle die Strahlung des Meßobjekts aufnimmt, wird die zweite Zelle von einer Hilfslichtquelle belichtet, deren Emissionsverteilung der des Objektes entsprechen soll. Durch das gestörte Brückengleichgewicht wird der Strom für die Hilfslichtquelle so lange nachgeregelt, bis beide Zellen die gleiche Strahlungsintensität empfangen. Der Lampenstrom ist dann ein Maß für die Temperatur.

Von LARSEN und SHENK (*586*) wurde ein Gesamtstrahlungspyrometer angegeben, das an Stelle einer Vakuumphotozelle eine Sperrschichtzelle enthält. Dieses besonders für technische Anwendungen entwickelte Gerät verzichtet auf eine optische Abbildung und vermeidet daher die durch die optischen Eigenschaften der Linsen bzw. Spiegel bedingten Meßfehler. Die Zelle wird am Ende eines wassergekühlten Rohres von etwa 1 m Länge eingebaut und liefert eine Meßspannung von etwa 10 mV.

1.525 Messung nichtschwarzer Körper

In § 1.51 wurde gezeigt, auf welche Weise die Temperatur des schwarzen Körpers aus der Gesamtstrahlung zu bestimmen ist. Für einen beliebigen Strahler gilt die KIRCHHOFFsche Gleichung (1/28), nach der für die Temperatur T und die Wellenlänge λ die Intensität der Teilstrahlung

$$I(\lambda, T) = A(\lambda, T) \cdot I_s(\lambda, T)$$

beträgt. Integriert man über alle Wellenlängen, so erhält man die Gesamtemission eines beliebigen Strahlers zu

$$G(T) = A(g, T) \cdot G_s(T) = A(g, T) \cdot \sigma \cdot T^4, \qquad (1/96)$$

wobei $A(g, T)$ das Gesamtabsorptionsvermögen des Strahlers ist. Da $A(g, T)$ nach Definition kleiner als I_s bzw. G_s sein muß, mißt man mit dem Strahlungsmeßgerät Temperaturen unterhalb des wirklichen Wertes. An Stelle der aus Gleichung (1/85) berechneten *schwarzen Temperatur* ergibt sich für den beliebigen Strahler die Temperatur

$$T = T_{\mathrm{Au}} \frac{1}{A(g, T)^{1/4}} \cdot \left[\frac{G(T)}{G_s\,(T_{\mathrm{Au}})}\right]^{1/4}. \qquad (1/97)$$

Die Gesamtstrahlung fester Körper hat SCHMIDT (*831*) eingehend behandelt. Zahlenwerte sind in den *Wärmetechnischen Richtwerten* von HENNING (*394*) enthalten. Strahler mit geringem Emissionsvermögen können mit Gesamtstrahlungspyrometern überhaupt nicht gemessen werden. Für technische Zwecke wird die Gesamtstrahlungspyrometrie trotz ihrer beschränkten Meßgenauigkeit häufig zu Vergleichsmessungen herangezogen.

1.526 Meßfehler

Der Meßbereich von Gesamtstrahlungspyrometern mit Thermoelementen als Strahlungsempfängern erstreckt sich für technische Geräte von 800° C bis zu beliebig hohen Temperaturen. Werden Quarzlinsen oder aufgedampfte Spiegel benutzt, so läßt sich auch der Temperaturbereich von 600 bis 1000° C noch gut erfassen. Mit empfindlichen Thermosäulen und Bolometern können Temperaturen bis herab zu 100° C und weniger gemessen werden. Mit technischen Instrumenten beträgt beim schwarzen Körper die Fehlergrenze ± 15° C bei Messungen zwischen 800 und 1400° C, bei 2000° C etwa ± 25° C, wobei bereits der bei der Eichung des Pyrometers entstandene Fehler einbezogen ist. Die Anzeige bleibt bei technischen Geräten auf ±,10° C, unabhängig von der Entfernung zwischen Strahler und Empfänger, wenn der Durchmesser des Meßobjektes mindestens $^1/_{12}$ bis $^1/_{15}$ der Entfernung beträgt.

1.53 *Optische Pyrometer (281, 419)*

1.531 Temperatur und Helligkeit

Bei den optischen Pyrometern wird die Temperatur aus der Strahlungsintensität bei einer bestimmten Wellenlänge durch direkte Messung [vgl. Gleichungen (1/33a) und (1/34)] oder durch photometrischen Vergleich der Strahlung mit der eines bekannten Strahlers festgestellt.

Bei vielen optischen Pyrometern wird der Intensitätsvergleich mit dem Auge vorgenommen, das *Helligkeitsunterschiede* mit einer Genauigkeit von 0,5 bis 1 % feststellen kann. Nach Gleichung (1/88) ergibt sich hieraus für die Temperaturmessung eine Fehlergrenze von

$$\Delta T = \frac{\lambda T^2}{c_2} \frac{d\Phi}{\Phi} = \frac{\lambda}{c_2} T^2 \frac{dH}{H}, \qquad (1/88a)$$

was bei einer Temperatur von 2000° K einem ΔT von 1 bis 2° entspricht. Unter Helligkeit wird dabei die Integration über das Produkt aus spektraler Intensität $I(\lambda, T)$ und der *spektralen Augenempfindlichkeit* $V(\lambda, T)$ verstanden, d. h.

$$H(T) = \frac{1}{L} \cdot \int_0^\infty I(\lambda, T) \cdot V(\lambda, T)\, d\lambda, \qquad (1/98)$$

wobei L das Lichtäquivalent bedeutet, das zu 0,001602 W/Lm bestimmt wurde. Als *internationale Einheit der Helligkeit* dient das (neue) *Lumen* (Lm), das dadurch definiert ist, daß der senkrecht von 1 cm² eines auf den Platinschmelzpunkt geheizten schwarzen Körpers in den Raumwinkel 1 ausgestrahlte Lichtstrom 60 Lumen gesetzt wird.

1.532 Glühfadenpyrometer

Das von HOLBORN und KURLBAUM 1901 angegebene Glühfadenpyrometer ist für physikalische und technische Messungen das gebräuchlichste Instrument zur optischen Temperaturmessung. Es besitzt den großen Vorzug, daß

das Meßobjekt während der Messung beobachtet werden kann und daher Stellen verschiedener Strahlungsintensität ausgemessen werden können. Wie in Abb. 61 dargestellt ist, wird bei diesem Pyrometer das Meßobjekt S durch ein Fernrohr betrachtet, das aus dem Objektiv L und dem Okular O besteht. Am Ort des reellen Bildes von S befindet sich die Pyrometerlampe G, eine elektrisch beheizte gut gealterte Wolframglühlampe mit U-förmig gebogenem Faden, der von einer Batterie B über den Regulierwiderstand R beheizt wird. Mit Hilfe

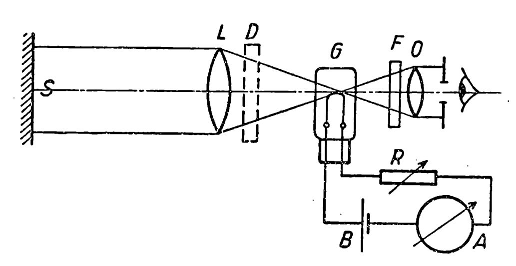


Abb. 61 Glühfadenpyrometer

des Strommessers A wird die Heizstromstärke i des Lämpchens gemessen. Zur Messung höherer Temperaturen kann ein Rauchglas D hinter das Objektiv geschaltet werden. Die Wellenlänge, bei der beobachtet wird, wird durch ein Farbglas F – meistens ein Rotfilter RG2 von Fa. Schott u. Gen. – bestimmt, sofern nicht unterhalb 700° C gemessen werden soll. Die Einstellung bei der Messung wird so durchgeführt, daß sowohl der Glühfaden als auch der Strahler scharf im Okular erscheinen und der Heizstrom des Fadens so lange variiert wird, bis die hellste Stelle des Fadens auf dem Hintergrund des Strahlers zu verschwinden scheint.

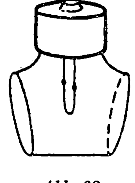


Abb. 62 Pyrometerlampe

Die *Pyrometerlampe* (Abb. 62) besitzt für genaue Messungen an beiden Seiten Planglasscheiben, die zur Reflexionsunterdrükkung gegeneinander um 15 bis 20° geneigt sind. Wird der Faden nicht über 1450° C erhitzt, so eignet sich am besten *Wolfram* als Fadenmaterial, wobei der Faden so lang sein muß (3 cm), daß sich die Abkühlzonen der beiden Enden nicht zu stark überlappen. Da bei einer Fadenstromstärke von 0,3 A eine Stromänderung von 1 mA bereits einer Temperaturänderung von 3° C entspricht, muß der Lampenstrom bei genauen Messungen mit einem *Kompensator* (vgl. § 1.352) bestimmt werden.

Obwohl mit einem optischen Pyrometer das gesamte sichtbare Spektrum zur Temperaturmessung herangezogen werden kann, verwendet man meist rote Farbfilter, die vor das Okular gesetzt werden. Durch diese Maßnahme werden die Meßfehler weitgehend reduziert (*942*).

Nach Gleichung (1/37) läßt sich durch eine Lichtschwächung vom Betrag Φ die Intensität $I_s(\lambda, T)$ auf den Betrag $I_s(\lambda, T_0) = \frac{I_s(\lambda, T)}{\Phi}$ reduzieren, so daß T_0

in den Meßbereich der Pyrometerlampe fällt und die gesuchte Temperatur aus

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{\lambda}{c_2} \ln \Phi \tag{1/99}$$

zu bestimmen ist. So kann man z.B. durch eine Lichtschwächung von 134 bei einer Wellenlänge $\lambda = 0{,}65\mu$, d.h. $\frac{\lambda}{c_2} \ln \Phi = 2{,}215 \cdot 10^{-4}$, die Intensität eines schwarzen Strahlers von 1500° C auf die Temperatur 1000° C vermindern und die obere Meßgrenze von 1500° C auf 2647° C erweitern.

Über die Messung an nichtschwarzen Strahlern s. § 1.535.

Beim *Graukeil-Glühfadenpyrometer* wird die Leuchtdichte der Pyrometerlampe auf einen festen Temperaturwert eingestellt und die Strahlung des Meßobjektes durch Verdrehen eines dazwischengeschalteten, neutral schwächenden Graukeiles bis zum Verschwinden des Fadenbildes vermindert. Die Stellung des Graukeiles ist dann ein Maß für die Temperatur des Strahlers. Allerdings muß der Lampenstrom durch eine empfindliche Brückenschaltung sehr genau konstant gehalten werden.

Die konstante Helligkeit des Glühfadens wird beim *Kreuzfadenpyrometer* (*353*) durch zwei hintereinanderstehende, im Blickfeld gekreuzt erscheinende Glühfäden von verschiedenem Querschnitt ohne Meßinstrument eingestellt. Die beiden Fäden F_1 und F_2 (s. Abb. 63) werden von den Teilströmen i_1 und i_2 durchflossen, wobei der Gesamtstrom i mit Hilfe des Widerstandes R verändert werden kann. Durch einen zweiten fest eingestellten Widerstand r läßt sich das Verhältnis der Teilströme einregeln. Infolge der vom Verhältnis Oberfläche zu Drahtquerschnitt abhängigen Wärmeverluste wird der dünne Glühfaden bei kleiner Stromstärke die tiefere Temperatur im Vergleich zum dicken Faden besitzen. Es gibt nun bei festem Verhältnis $\frac{i_1}{i_2}$ eine ganz bestimmte Stromstärke i, bei der beide Fäden im Blickfeld gleich hell erscheinen. Ähnlich wie beim Graukeilpyrometer wird die zu messende Temperatur durch einen drehbaren Graukeil veränderlicher Dicke bestimmt.

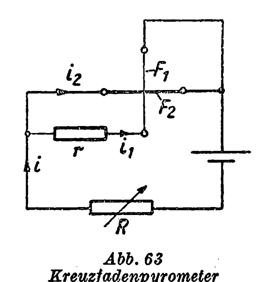


Abb. 63
Kreuzfadenpyrometer

Mikropyrometer (*395*). Soll die Temperatur an kleinen strahlenden Objekten, wie dünnen Drähten, gemessen werden, versieht man das Glühfadenpyrometer mit einem vergrößernden Objektiv. Im allgemeinen soll man nicht über einen Vergrößerungsfaktor von 1 : 4 hinausgehen, um Verzerrungen des Strahlenbündels durch die Pyrometerlampe zu vermeiden. Unter Verzicht auf eine subjektive Beobachtung lassen sich Vergrößerungen bis zu 100 anwenden, wenn man den Strahler vergrößert auf einen weißen Schirm abbildet und unter Berücksichtigung der dadurch bewirkten Lichtschwächung dieses Bild pyrometrisch ausmißt.

1.533 Pyrometer nach WANNER

Das 1900 von WANNER angegebene Pyrometer zerlegt die Lichtstrahlen des Meßobjektes und einer konstant brennenden Vergleichslampe durch ein Prisma spektral und bildet durch Linsen nur die rote Wasserstofflinie ($\lambda = 0{,}656\,\mu$) für beide Strahler nebeneinander ab. Der photometrische Abgleich geschieht durch eine Polarisationseinrichtung, die aus Abb. 64 näher hervorgeht. Meßobjekt und Vergleichsstrahler S_x bzw. S werden über eine Blende B_1 und das Objektiv O_1 in einem Geradsichtprisma P spektral zerlegt und durch ein zweites

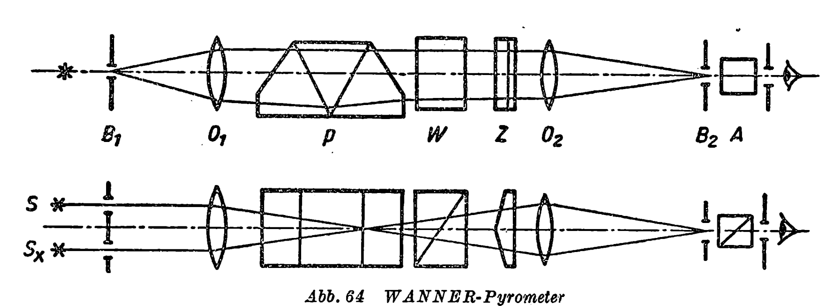


Abb. 64 WANNER-Pyrometer

Objektiv O_2 in der Ebene des Okularspaltes B_2 so abgebildet, daß nur die rote Wasserstofflinie erscheint. Mit Hilfe des WOLLASTON-Prismas W wird jeder der beiden Strahlen in zwei senkrecht aufeinander polarisierte Bündel zerlegt und die optische Abbildung so gewählt, daß von einem Strahler nur das senkrecht polarisierte, vom anderen das waagerecht polarisierte Bild nebeneinander vor dem Okular erscheint. Mit Hilfe eines Biprismas Z werden beide Bilder nebeneinander in der Okularebene erzeugt. Durch einen drehbaren Analysator A (NIKOL-Prisma) lassen sich beide Bilder auf dieselbe Helligkeit einstellen, wie folgende Überlegung zeigt:

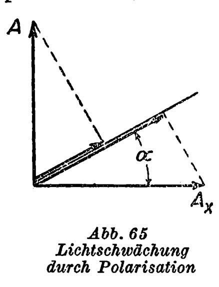


Abb. 65 Lichtschwächung durch Polarisation

Bezeichnet man in Abb. 65 die Amplitude der von S_x herrührenden Strahlung mit A_x, die der Vergleichslichtquelle mit A und ist die Polarisationsrichtung des Analysators gegen die waagrecht polarisierte Amplitude A_x um den Winkel α gedreht, so betragen die Komponenten der beiden Schwingungen hinter dem Analysator $A_x \cdot \cos\alpha$ und $A \cdot \sin\alpha$. Da die Intensität dem Quadrat der Amplituden proportional ist, erhält man die Lichtschwächung aus der Beziehung

$$\Phi = \frac{A_x^2}{A^2} = \mathrm{tg}^2\,\alpha \qquad (1/100)$$

und daraus im Anschluß an den Goldfixpunkt T_{Au} die Eichbeziehung

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{\mathrm{Au}}} - \frac{2\,\lambda}{c_2} \ln \mathrm{tg}\,\alpha\,. \qquad (1/101)$$

Die Winkeldrehung α wird an einem Teilkreis abgelesen, der an der Fassung des Analysators befestigt ist. Durch Differentiation von Gleichung (1/101) ergibt sich die Empfindlichkeit der Meßmethode zu

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{c_2}{4\lambda} \frac{\sin 2\alpha}{T^2}. \tag{1/102}$$

Sie nimmt also mit steigender Temperatur stark ab und erreicht bei $\alpha = 45°$ ein Maximum.

Sendet das strahlende Objekt selbst bereits eine teilweise polarisierte Strahlung aus, wie z.B. Metallschmelzen bei schräger Blickrichtung, so führt diese Methode zu fehlerhaften Ergebnissen.

1.534 Spektralphotometer von König-Martens

Dieses Gerät benutzt wie das WANNER-Pyrometer zur Lichtschwächung eine Polarisationseinrichtung, unterscheidet sich aber von diesem darin, daß es für beliebige Wellenlängen einstellbar ist. Als Vergleichsstrahler wird eine beleuchtete Mattglasscheibe verwendet, deren Licht durch ein total reflektierendes Prisma auf eine Hälfte des Kollimatorspaltes geworfen wird. Auf der anderen Spalthälfte wird durch ein Objektiv der Strahler in beliebiger Vergrößerung abgebildet. Die brechende Prismenkante liegt horizontal, so daß das Beobachtungsfernrohr mit der Polarisationseinrichtung schräg nach oben steht.

1.535 Emissionsvermögen und Messung nichtschwarzer Strahler

Mit Teilstrahlungspyrometern wird ebenso wie mit Gesamtstrahlungspyrometern nur die Temperatur schwarzstrahlender Körper richtig gemessen. Bei der Messung *nichtschwarzer* Körper ergeben sich wegen ihres geringeren Emissionsvermögens davon abweichende „*schwarze Temperaturen* bei der Wellenlänge $\lambda(S_\lambda)$“. Mit S_λ bezeichnet man die Temperatur eines schwarzen Körpers, der bei derselben Wellenlänge λ die gleiche Energie ausstrahlen würde, wie der zu messende nichtschwarze Strahler. Für sichtbares Licht läßt sich mit genügender Genauigkeit

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{S} + \frac{\lambda}{c_2} \ln A(\lambda, T) \tag{1/103}$$

einsetzen, woraus hervorgeht, daß bei einem „grauen“ Strahler die meßbare schwarze Temperatur immer tiefer als seine wahre Temperatur liegt.

In Tabelle 21 sind für $S = 1000°$ K die Differenzen $T - S$ für verschiedene Wellenlängen und Emissionskoeffizienten entsprechend Gleichung (1/103) errechnet.

Tabelle 21 Differenzen zwischen wahrer und schwarzer Temperatur bei verschiedenen Wellenlängen und Emissionszahlen

A	$\lambda = 0{,}4$	0,5	0,6	0,7	0,8 μ
0,2	45,0	56,2	67,4	78,7	89,9
0,4	25,6	32,0	38,4	44,8	51,2
0,6	14,3	17,8	21,4	25,0	28,5
0,8	6,2	7,8	9,4	10,9	12,5
1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Auch auf graphischem Wege kann man aus *Fluchtlinientafeln*, wie sie z.B. von SCHMIDT und SCHWEINITZ [Abh. KWI f. Eisenforsch.7, (1925), 99] angegeben wurden, die wahre Temperatur T aus der schwarzen Temperatur S bei bekanntem Absorptionsvermögen A und gegebener Wellenlänge λ erhalten.

Das *spektrale Absorptions- bzw. Emissionsvermögen* läßt sich nach Gleichung (1/103) aus der schwarzen und wahren Temperatur des Körpers berechnen oder durch Vergleich mit der Temperatur eines Strahlers bekannten Absorptionsvermögens experimentell bestimmen. Da in vielen Fällen, z.B. für Metalle, der Temperaturkoeffizient nur gering ist, kann man auch die Größe A in erster Näherung aus Reflexionsmessungen bei Zimmertemperatur gewinnen.

Zur Messung des Emissionsvermögens, das zahlenmäßig mit dem Absorptionsvermögen übereinstimmt, läßt sich ein elektrisch beheiztes Rohr verwenden, das mit einem kleinen Loch versehen ist. Das Emissionsvermögen ergibt sich aus dem Verhältnis der Strahlungsintensitäten, die von der freien Metalloberfläche und dem als kleiner schwarzer Körper wirkenden Loch ausgehen. Ausführliche Darstellungen der Methode zur Ermittlung der Größen E und A und Zahlenwerte sind von LAX und PIRANI (*589*) und WORTHING (*1001*) gegeben worden. In Tabelle 22 sind für *Wolfram* die Emissionswerte bei einer Wellenlänge von 0,65 μ für verschiedene Temperaturen angegeben. Die

Tabelle 22 Emissionsvermögen von Wolfram bei $\lambda = 0{,}65\ \mu$

T °K	A	T °K	A	T °K	A
300	0,470	1800	0,440	2800	0,419
1000	0,456	2000	0,435	3000	0,415
1200	0,452	2200	0,431	3200	0,411
1400	0,448	2400	0,427	3400	0,407
1600	0,444	2600	0,423	3600	0,403

daraus hervorgehende Abnahme von A mit wachsender Temperatur ist auch bei Pt, Pd, Fe, Mo und Ta beobachtet worden, doch ist die Streuung der Meßergebnisse verschiedener Forscher recht erheblich. Das hängt von der Beschaffenheit der Metalloberfläche, der Korngröße und Stärke der Oxydschicht ab. Eine Übersicht der Emissionsvermögen verschiedener Stoffe ist in Abb. 66 gegeben.

Auf Grund der MAXWELLschen Theorie der elektrischen Leitung soll nach DRUDE das Emissionsvermögen der Metalle entsprechend

$$A_\lambda \sim \sqrt{\frac{\varrho}{\lambda}}$$

mit zunehmender Wellenlänge abnehmen, was auch experimentell bestätigt wurde.

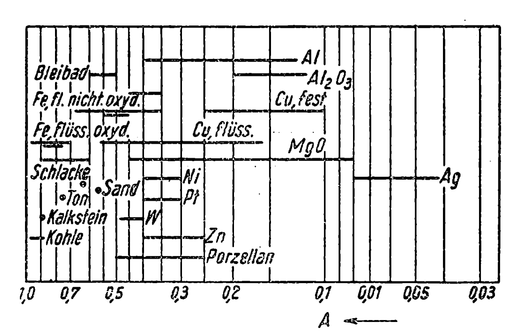


Abb. 66 Emissionsvermögen verschiedener Stoffe

1.54 *Farbpyrometrie* (*714, 759*)

In ähnlicher Weise wie die Gesamtstrahlung und die spektrale Leuchtdichte läßt sich auch aus der *Farbe des Strahlers*, die sich mit wachsender Temperatur von Dunkelrot zu Weiß und ins Bläuliche verschiebt, seine Temperatur ermitteln.

1.541 Die Farbtemperatur

Beginnende Rotglut entspricht etwa einer Temperatur von 525° C, dunkle Rotglut 700° C, helle Rotglut 900° C, gelbliche Rotglut 1100° C, beginnende Weißglut 1300° C und Weißglut 1500° C. Als *Farbtemperatur F* wird diejenige Temperatur definiert, die ein schwarzer Strahler besitzt, wenn er in gleicher Farbe erscheint wie der untersuchte Strahler. Es muß also die Intensität dieses Strahlers mit der schwarzen Temperatur S im Sichtbaren bei allen Wellenlängen proportional der eines schwarzen Körpers mit der Farbtemperatur F sein, d. h.

$$I'(\lambda, T) = E(\lambda) \cdot I(\lambda, T) = I(\lambda, S) = E_F \cdot I(\lambda, F), \qquad (1/104)$$

worin $E(\lambda)$ das Emissionsvermögen und E_F das *Farbemissionsvermögen* des Strahlers bedeutet. Für den Geltungsbereich des WIENschen Gesetzes ergibt sich analog Gleichung (1/103) die Beziehung

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{S_\lambda} + \frac{\lambda}{c_2} \ln E_F. \qquad (1/105)$$

Die Farbtemperatur F läßt sich experimentell aus der Strahlungsintensität bei nur zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 ermitteln, indem man als Farbtemperatur die

Temperatur eines schwarzen Körpers bezeichnet, bei der das Verhältnis der Strahlungsintensität für λ_1 und λ_2 das gleiche ist, wie das des zu untersuchenden Strahlers. Damit wird

$$\frac{I'(\lambda_1, T)}{I'(\lambda_2, T)} = \frac{I(\lambda_1, S)}{I(\lambda_2, S)} = \frac{I(\lambda_1. F)}{I(\lambda_2, F)} = \varphi(\lambda_1, \lambda_2, F),$$

wobei das Verhältnis der Strahlungsintensitäten von Grün zu Rot mit steigender Temperatur zunimmt. Aus Gleichung (1/105) ergibt sich

$$\frac{1}{F} = \frac{\frac{1}{\lambda_1 \cdot S_1} - \frac{1}{\lambda_2 \cdot S_2}}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}}, \qquad (1/106)$$

wonach die Farbtemperatur aus der schwarzen Temperatur bei zwei Wellenlängen berechnet werden kann.

Graue Strahler sind dadurch definiert, daß sich ihre Strahlungsintensitäten bei allen Wellenlängen um den gleichen Schwächungsfaktor unterscheiden; die Farbtemperatur F entspricht bei diesen Strahlern der wahren Temperatur T. Da bei Metallen das Emissionsvermögen mit der Wellenlänge etwas abnimmt, wird $F > T$. Die wahre Temperatur T liegt also, da $S \leqslant T$, immer zwischen Farbtemperatur und schwarzer Temperatur, meist der wahren Temperatur näher. Da viele Stoffe annähernd als graue Strahler anzusehen sind, ist eine Berichtigung der Temperaturanzeige nicht erforderlich. In Tabelle 23 sind für einige Metalle wahre, schwarze und Farbtemperatur angegeben.

Tabelle 23 Schwarze und Farbtemperatur einiger Metalle (aus 598)

T (°K)	Eisen		Molybdän		Wolfram		Nickel	
	S	F	S	F	S	F	S	F
1500	1397	1523	1403	1513	1420	1517	1403	1546
1800	1633	1833	1658	1823	1684	1825	—	—
2000	1820	2041	1824	2032	1857	2033	—	—

1.542 Messung der Farbtemperatur (*813*)

Nach der Beziehung (1/106) läßt sich die Farbtemperatur mit Hilfe eines Glühfaden-Pyrometers (s. § 1.532) dadurch messen, daß man sowohl im Roten als auch im Grünen die schwarzen Temperaturen S_r und S_g bestimmt und daraus die Farbtemperatur berechnet.

Mit dem *Glühfaden-Farbpyrometer* (Abb. 67) kann man nach JAGERSBERGER und LIENEWEG (*465*) neben der schwarzen auch die Farbtemperatur bestimmen. Das Pyrometer enthält zwischen Objektiv O und Photometerlampe L die beiden einstellbaren Graukeile G_1 und G_2 und vor dem Okular K ein Rot-

Grün-Filter F. Wird zunächst der Abgleich bei der Wellenlänge λ_r mit dem Graukeil G_1 vorgenommen, so ergibt sich dessen Stellung α_1 aus der konstanten Intensität der Vergleichslichtquelle zu

$$\alpha_1 = \frac{k_1}{I(\lambda_r, T)}.$$

Die Intensität bei der Wellenlänge λ_g hinter dem Graukeil ist dann

$$I'(\lambda_g, T) = \alpha_1 \cdot I(\lambda_g, T).$$

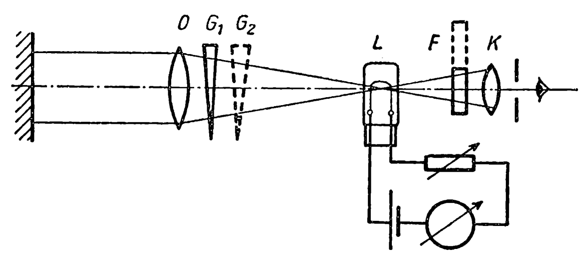


Abb. 67 Glühfadenfarbpyrometer

Schaltet man nun den zweiten Keil G_2 dazwischen und gleicht bei der Wellenlänge λ_g die Vergleichslichtquelle auf die Intensität k_2 ab, so gilt

$$\alpha_2 = \frac{k_2}{I'(\lambda_g, T)}.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich

$$\alpha_2 = \frac{I(\lambda_r, T)}{I(\lambda_g, T)} \qquad (1/107)$$

als Maß für die Farbtemperatur, während α_1 die schwarze Temperatur angibt. Das *Farbpyrometer* nach Naeser (*688*) beruht darauf, daß durch Rot- und Grünfilter aus der betrachteten Strahlung die zwei Farbanteile herausgefiltert und deren Intensitätsverhältnis so geändert wird, daß die Mischfarbe der einer ebenso gefilterten Vergleichslampe entspricht. Je höher die Temperatur des Strahlers ist, um so größer wird im Vergleich zum roten Licht der Grünanteil. Das in Abb. 68 schematisch dargestellte Pyrometer enthält im Strahlengang des auszumessenden Strahlers S einen Rot-Grün-Keil K, durch den die zwei Farbanteile in verschieden starkem Maße geschwächt werden können. Auf diese Weise gelingt es, die gleiche Mischfarbe herzustellen, die aus dem konstant brennenden Vergleichsstrahler S' durch das Rot-Grün-Filter F ausgefiltert wird. Ein Graukeil G dient dazu, die zu messende Strahlung auf die gleiche Helligkeit wie die Vergleichsstrahlung einzustellen und gestattet außerdem die schwarze Temperatur bei der Wellenlänge der Mischfarbe zu messen. Der Helligkeitsvergleich wird an einem geteilten Glaswürfel W vorgenommen, dessen Diagonalflächen

teilweise ausgeschliffen sind und beide Mischfarben im Okular zu betrachten gestatten. Farbtemperatur und schwarze Temperatur wird an den Skalen der drehbaren Filter K und G abgelesen. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa $\pm$ 10° C.

Photozellenfarbpyrometer (*312, 914*). Da die Farbtemperatur eines Körpers durch das Intensitätsverhältnis der Strahlung bei zwei verschiedenen Wellenlängen bestimmt ist, kann sie auch *objektiv* mit zwei Photozellen, welche die beiden Farben gesondert empfangen, gemessen werden. SWEET (*908*) benutzt zu diesem Zweck zwei Alkalizellen und teilt das Licht durch einen halbdurchlässig

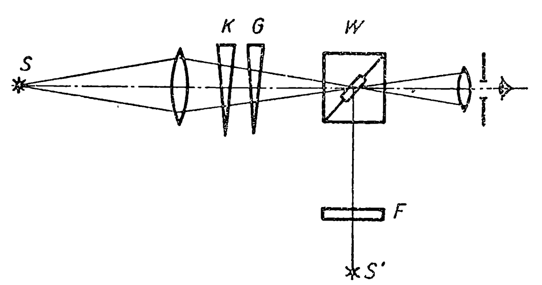


Abb. 68 Farbpyrometer nach NAESER

vergoldeten Spiegel und geeignete Farbfilter in zwei getrennte Lichtbündel auf. Der rote Farbanteil wird durch ein drehbares Graufilter so weit geschwächt, bis die Anodenströme der beiden Photozellenverstärkerröhren gleich sind. Unter Berücksichtigung der spektralen Empfindlichkeit der Zellen kann daraus die Farbtemperatur bestimmt werden. Änderungen der Photozellen lassen sich dadurch umgehen, daß man die Strahlung des Meßobjektes durch ein rotierendes Rot-Grün-Filter unterbricht und durch Verschieben eines Farbkeiles so lange verändert, bis gleich große Stromimpulse an der Zelle auftreten und der Strommesser am Wechselspannungsverstärker Null zeigt. Dieses Verfahren läßt sich zu einem selbsttätigen Farbtemperaturmeßgerät umwandeln, wenn der Farbkeil durch den Verstärkerausgang automatisch verstellt wird (*115, 330*).

1.55 *Photothermometrie* (*689*)

Das Ausmessen von Oberflächen mit örtlich veränderlicher Temperatur gestaltet sich mit Oberflächenthermometern sehr zeitraubend und ist außerdem ungenau, da der Meßvorgang das Temperaturfeld stört. Diese Aufgabe tritt besonders bei technischen Messungen an Heizgeräten, Wärmekraftmaschinen, Rohrleitungen usw. auf. In vielen Fällen lassen sich *Temperaturmeßfarben* verwenden (s. § 1.73), die zwar einfach zu handhaben, aber oftmals zu ungenau sind. Durch infrarotempfindliche Photoemulsionen läßt sich die emittierte Strahlung nachweisen, wobei die nach der Entwicklung erreichte Schwärzung ein Maß für die Temperatur ist.

Mit hochempfindlichen, übersensibilisierten Platten und einer lichtstarken Optik ist bei einer Temperatur von 250° C eine 15stündige Belichtung erforderlich. Die Aufnahme muß im Dunkeln oder mit vorgeschaltetem Infrarotfilter

erfolgen und bedarf einer Korrektur der Scharfeinstellung gegenüber dem sichtbaren Bild. Der Temperaturmaßstab wird durch *Oberflächenthermoelemente* (s. § 1.10,3) festgelegt, die mit einem definiert geschwärzten Metallplättchen bedeckt sind. Bei der photometrischen Ausmessung des Bildes ist der Unterschied zwischen dem Emissionsvermögen dieser Meßplättchen und der Objektoberfläche zu berücksichtigen.

Besondere Anwendung findet dieses Verfahren bei der *Stahlherstellung*, bei der sehr kurze Belichtungszeiten und ein Vergleich mit Glühfadenpyrometern möglich sind. Neuerdings lassen sich Temperaturfelder mit Hilfe von *Leuchtphosphoren* unmittelbar sichtbar machen und gestatten wesentlich kürzere Belichtungszeiten (*238*).

1.56 *Messung von Flammentemperaturen* (*462, 485, 597, 726*)

1.561 Temperatur einer Flamme

Der Begriff Temperatur definiert einen Zustand statistischen Gleichgewichts und kann daher nur einem solchen zugeschrieben werden. Die theoretische Flammentemperatur bezieht sich daher auf einen statistischen Gleichgewichtszustand, in dem durch Molekülstöße und Strahlung zwar der Zustand des *einzelnen* Teilchens dauernd verändert wird, im Mittel jedoch die Geschwindigkeitsverteilung, die Konzentration der Moleküle, die einen bestimmten Quantenzustand der Rotation, Schwingung oder Anregung besitzen, und die Konzentration der Dissoziationsprodukte konstant bleiben. Sie kann aus der thermischen Energie und dem Dissoziationsgleichgewicht berechnet werden, das aus molekülspektroskopischen Angaben gewonnen wird.

1.562 Temperaturmessung an leuchtenden Flammen (*690*)

Nach KURLBAUM kann man die Temperatur leuchtender Flammen dadurch messen, daß man ihre Strahlung mit der eines schwarzen Körpers oder eines bekannten nichtschwarzen Temperaturstrahlers vergleicht. Hierzu wird mit einem Glühfadenpyrometer die schwarze Temperatur S einer Wolframbandlampe sowohl unmittelbar als auch durch die Flamme hindurch gemessen. Bezeichnet man mit $I_s(\lambda, S)$ die Strahlungsintensität der Lampe, mit $I(\lambda, T)$ die der Flamme, deren Absorptionsvermögen mit $A(\lambda, T)$, so beobachtet man durch die Flamme hindurch die Intensität

$$I_s(\lambda, S) \cdot [1 - A(\lambda, T)] + I(\lambda, T) = I_s(\lambda, S') . \qquad (1/108)$$

Regelt man also die Stromstärke der Lampe so ein, daß das glühende Band mit und ohne Flamme gleich hell erscheint, so emittiert diese ebensoviel, wie sie von der Strahlung der Lampe absorbiert. Damit wird aus Gleichung (1/108) $I_s(\lambda, S') = I_s(\lambda, S)$ und man erhält

$$I(\lambda, T) = A(\lambda, T) \cdot I_s(\lambda, S) . \qquad (1/108a)$$

Da nach Gleichung (1/28) $I(\lambda, T) = A(\lambda, T)\, I_s(\lambda, T)$ gelten muß, so folgt, daß die schwarze Temperatur S des Wolframbandes gleich der wahren Temperatur T der Flamme unabhängig von der Wahl der Wellenlänge ist.

Für nicht leuchtende Flammen ist dieses Verfahren nur anwendbar, wenn diese selektiv strahlt, d. h. einzelne Linien emittiert. Diese erscheinen dann auf dem kontinuierlichen Spektrum des Vergleichsstrahlers als hellere oder dunklere Linien und verschwinden, wenn Flamme und Wolframlampe gleiche Temperatur besitzen.

1.563 Methode der Linienumkehr

Diese Methode kann auch für Gase angewandt werden, die nicht selektiv strahlen, wenn man diesen leuchtende Metalldämpfe, z. B. Na-, Li- oder Tl-Dämpfe, zufügt. In Abb. 69 ist die hierzu erforderliche Meßanordnung schematisch wiedergegeben. Von einem *kontinuierlichen* Strahler (Bogenlampe oder Wolframbandlampe) S, dessen Temperatur eingeregelt werden kann, entwirft man durch das Objektiv O_1 ein Bild auf der Flamme F, deren Temperatur bestimmt werden soll. Die Flamme wird mit einem zweiten Objektiv O_2 auf den Spalt eines Spektrographen Sp abgebildet, so daß man die betrachtete Spektrallinie auf dem kontinuierlichen Hintergrund der Vergleichslampe beobachtet. Wird

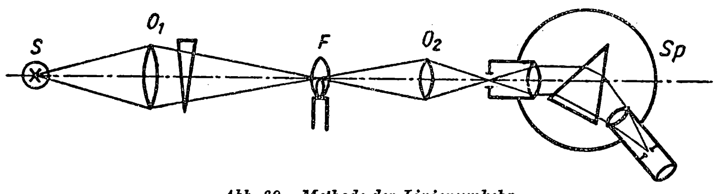


Abb. 69 Methode der Linienumkehr

die Intensität der Vergleichslampe so eingestellt, daß die Linie gerade verschwindet, dann ist die Strahlungsintensität $I(\lambda, T)$ der Flamme ebenso groß wie der in der Flamme absorbierte Bruchteil der Intensität $I_s(\lambda, S)$ des Strahlers. Man findet also wieder, daß die Temperatur T der Flamme gleich der schwarzen Temperatur S des kontinuierlichen Strahlers ist.

Die Spektrallinien, an denen die Beobachtungen vorgenommen werden, müssen Resonanzlinien sein, denn nur bei diesen entspricht das Absorptionsvermögen dem Emissionsvermögen, wie bei der Ableitung der Gleichung (1/108) vorausgesetzt wurde. Als solche kommen beim *Lithium* die Linie 6708 Å, beim *Natrium* die Doppellinie 5890 Å und 5896 Å, und beim *Thallium* die Linie 5350 Å in Betracht.

Einwandfreie Meßergebnisse sind nur zu erwarten, wenn Temperaturgleichgewicht in der Flamme vorhanden ist. In der Reaktionszone der Flamme ist dies im allgemeinen nicht der Fall. Das Anfärben geschieht durch Einbringen des Salzes mittels Platinöse oder eines feinen Keramikröhrchens, das mit dem Salz gestopft ist. Nach STRAUBEL (*900*) läßt sich auch ein elektrostatischer Zerstäuber für Flüssigkeiten verwenden oder das Färbungsmittel dem Brennstoff zusetzen.

Nach dem Prinzip der Linienumkehr lassen sich schnellveränderliche Temperaturen, wie z. B. in Verbrennungsmotoren mit Hilfe von Photozellen photographisch registrieren (*250, 792*). Als Vergleichsstrahler wird dabei ein Wolfram-

band veränderlicher Breite und daher örtlich verschiedener Temperatur mitphotographiert. Durch photometrischen Vergleich kann man durch eine einzige Aufnahme die Flammentemperatur bestimmen.

1.564 Bestimmung der Flammentemperatur durch Drähte und Thermoelemente

Soll die Temperatur einer Flamme mit Hilfe eines Drahtes oder Thermoelementes bestimmt werden, so besteht zwischen Flammentemperatur und der Temperatur des Meßinstrumentes wegen des Strahlungsaustausches eine Temperaturdifferenz. Diese läßt sich feststellen, wenn man Drähte mit abnehmendem Durchmesser verwendet und die gemessene Temperatur auf die Drahtstärke Null extrapoliert oder die Strahlungsverluste durch elektrisches Beheizen kompensiert. Die zweite Methode erfordert die Bestimmung der pro Flächeneinheit des Drahtes emittierten Strahlungsenergie in Abhängigkeit von seiner Temperatur. Dies läßt sich in der Weise durchführen, daß man mit einer Thermosäule die Strahlung für mehrere pyrometrisch bestimmte Temperaturen mißt und die Heizleistung in Abhängigkeit von der Strahlertemperatur eines Drahtes bestimmt, der sich im Hochvakuum befindet und daher keine Leitungs- und Konvektionsverluste aufweist.

Bei den verschiedenen *Durchsaugpyrometern* an Hochtemperaturöfen wird das Thermoelement von einem Rohr umgeben, durch das das Heizgas mit großer Geschwindigkeit gesaugt wird, um das Rohr auf die Temperatur des Gases zu bringen. Dadurch entstehen für das Thermoelement nur Strahlungsverluste infolge der etwas kälteren Rohrwandung. Verschiedentlich wird das Schutzrohr elektrisch so stark beheizt, daß die Thermometeranzeige unverändert bleibt, wenn das Heizgas hindurchfließt oder nicht.

1.565 Hochtemperaturmessungen in Gasentladungen (*905*)

Für die Messung von Gastemperaturen im Kern eines Entladungsbogens scheiden die bekannten Meßmethoden aus, da diese Temperaturen so hoch sind, daß alle bekannten Substanzen geschmolzen oder zerlegt werden. Es sind daher neuerdings besondere Verfahren entwickelt worden, denen die Bestimmung der Gasdichte, der Schallgeschwindigkeit oder der Verbreiterung von Spektrallinien zugrunde liegt.

Messung der Gasdichte. In einem einatomigen Gas oder in einem mehratomigen Gas unterhalb der Dissoziationstemperatur ändert sich die Gasdichte mit $\frac{1}{T}$. Zur Messung der *Gasdichte* haben Engel und Steenbeck (*247*) und Ramsauer die Absorption von Röntgenstrahlen, α-Teilchen oder Elektronen benutzt. Für die Temperaturmessung genügt allerdings die Bestimmung der Gasdichte nicht; in einem Gemisch mehratomiger Gase müssen außerdem Partialdruck und Art der Dissoziationsprodukte innerhalb des zu messenden Temperaturbereiches bekannt sein.

Die von Engel und Steenbeck verwendete Meßanordnung ist schematisch in Abb. 70 dargestellt. Die Gasentladung brennt zwischen den Elektroden A und B in einem Stabilisierungsrohr G und wird von der Hochspannungsquelle

E über einen Vorwiderstand betrieben. Der Röntgenstrahl des Rohres R tritt durch die hohle wassergekühlte Elektrode A und in den eigentlichen Entladungsraum durch ein 7μ-Aluminiumfenster F_1 von 2 mm Durchmesser ein. Die ebenfalls hohle zweite Elektrode B ist mit einem ähnlichen Aluminiumfenster F_2 abgeschlossen und enthält einen GEIGER-Zähler S zur Messung der Röntgenstrahlintensität. Die durch die wassergekühlten Elektroden erforderliche Korrektur der kälteren Gasschichten in Elektrodennähe läßt sich durch Variation des Elektrodenabstandes eliminieren, wodurch allerdings merkliche Meßfehler auftreten.

Bekanntlich hängt die Röntgenintensität I nach Durchdringen der Schichtdicke d und der Dichte ϱ mit der ungeschwächten Intensität I_0 durch die Beziehung

$$I = I_0 e^{-a \varrho d} \qquad (1/109)$$

zusammen, wenn a der Absorptionskoeffizient ist. Die Meßanordnung wird bei Zimmertemperatur und verschiedenen Gasdrücken geeicht.

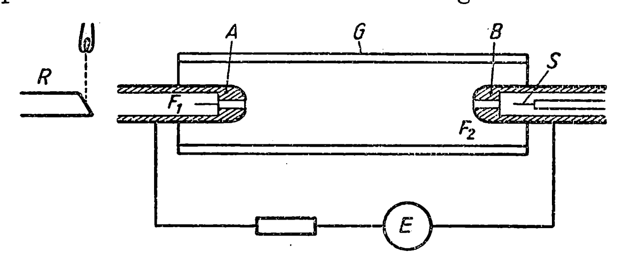


Abb. 70 Gastemperaturmessung durch Röntgenstrahlabsorption

Bestimmung der Temperatur durch Schallgeschwindigkeitsmessung. Bekanntlich ergibt sich die Schallgeschwindigkeit in Gasen zu

$$c^2 = \frac{dp}{d\varrho} = -\left(\frac{v^2}{m}\right)\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \gamma, \qquad (1/110)$$

worin v das spezifische Volumen, m das Molekulargewicht und $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen darstellt. Besteht das Gasgemisch aus nichtreagierenden Komponenten, die einzeln und als Mischung dem idealen Gasgesetz gehorchen, so vereinfacht sich Gleichung (1/110) zu

$$c^2 = \frac{RT}{m}\left(1 + \frac{R}{C_v}\right), \qquad (1/110\,\text{a})$$

wobei sich mittleres Molekulargewicht und spezifische Wärme aus den einzelnen Molekulargewichten m_i bzw. spezifischen Wärmen C_{vi} und den Partialdrücken p_i berechnen lassen.

Zur experimentellen Durchführung dieses Verfahrens wird die Laufzeit eines durch einen Funken verursachten Schallimpulses mit Hilfe eines rotierenden Spiegels gemessen.

Bestimmung hoher Gastemperaturen aus der Verbreiterung von Spektrallinien. SCHULZ (*840*) hat die Verbreiterung von Spektrallinien infolge der Beeinflussung hochangeregter Terme durch freie Ionen und Elektronen zur Temperaturmessung im *Hochdruck-Quecksilberbogen* benutzt. Diese Methode beruht darauf, daß diese Terme im Gasplasma durch die elektrischen Felder der Elektronen und Ionen gestört werden und eine Frequenzänderung des Terms

$$\Delta\nu = \frac{C}{r^4}$$

eintritt. Dabei bedeutet C die Konstante des quadratischen STARCK-Effekts und r den Abstand zwischen angeregtem Atom und störendem Elektron bzw. Ion. Es ergibt sich eine Verbreiterung der Linie von

$$\delta = A\, T^{1/6}\, C^{2/3} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^{1/6} N^* \,(\text{cm}^{-1}), \qquad (1/111)$$

wobei A eine Konstante, m_1 und m_2 die Atomgewichte der angeregten Atome bzw. der Elektronen oder Ionen und N^* die Konzentration der freien Elektronen bzw. Ionen bedeuten. Aus Gleichung (1/111) läßt sich durch die beobachtete Linienverbreiterung N^* und daraus mit Hilfe der *SAHA-Gleichung* die Temperatur berechnen.

1.6 Messung sehr tiefer Temperaturen (*164, 246, 396, 461, 496, 513, 581, 883*)

Der Messung der Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts kommt eine erhöhte Bedeutung zu, da einerseits viele der gebräuchlichen Verfahren in diesem Gebiet versagen, zum andern an die Meßgenauigkeit besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Messungen der spezifischen Wärme oder der Wärmeleitzahl von Metallen bei Temperaturen des flüssigen Heliums erfordern die genaue Messung von Temperaturdifferenzen von nur wenigen Hundertstel Grad.

Die Temperaturmeßverfahren im Bereich zwischen 20°K und dem Temperaturnullpunkt nehmen daher eine Sonderstellung ein und erfordern eine getrennte Behandlung. Über die Herstellung der tiefen Temperaturen selbst wird ausführlich in § 6 berichtet werden.

1.61 *Gasthermometer* (*512*)

Es ist bereits in § 1.22 nachgewiesen worden, daß man mit Gasthermometern nicht nur sehr genaue Temperaturmessungen durchführen kann, sondern auch unter Berücksichtigung der Korrekturen für das reale Gas den Anschluß an die absolute Temperaturskala gewinnt. Für sehr tiefe Temperaturen kommt als Füllgas ausschließlich Helium in Betracht. In den meisten Fällen wird das *Gasthermometer bei konstantem Volumen* gebraucht, für das sich nach § 1.221 die

Temperatur in °C aus der Beziehung

$$t_v = \frac{1}{\beta}\left(\frac{p}{p_0} - 1\right) \tag{1/17b}$$

berechnet. Dabei bedeuten p und p_0 die am Manometer abgelesenen Drücke bei der gesuchten Temperatur bzw. am Eispunkt und β den Spannungskoeffizienten, der für Helium nach KEESOM und TUYN $3{,}6607 \cdot 10^{-3}$ beträgt. Zur Berücksichtigung des schädlichen Volumens ist der gemessene Druck nach Gleichung (1/38) zu korrigieren; wegen der in Nullpunktnähe vernachlässigbaren thermischen Ausdehnung des Gefäßes und des geringen Einflusses der Druckkorrektur ist nur der letzte Term in dieser Beziehung von Belang.

Der Temperaturberechnung kann man für kleine Fülldrücke Gleichung (1/40) zugrunde legen, wobei sich die Neigung $\varkappa_t$ der pv-Isothermen gegen die p-Achse für *Helium* durch

$$\varkappa_t = 84{,}78 \cdot 10^{-5} - 35{,}4 \cdot 10^{-8}\,T - \frac{1{,}525 \cdot 10^{-2}}{T} - \frac{2{,}10}{T^3}$$

(bezogen auf 1 m Hg-Säule) darstellen läßt. Nach Tabelle 5, die für einen Fülldruck von 1 m Hg bei 0°C gilt, liefert das Heliumthermometer unterhalb des Eispunktes zu kleine Angaben; der Unterschied gegenüber der thermodynamischen Skala beträgt bei 17°K allerdings nur 0,042°.

Für die Messung tiefer Temperaturen ist es oft zweckmäßig, *höhere Drücke* zu verwenden, als einem Druck von 1 m Hg am Eispunkt entspricht. Es ist daher meist nicht möglich, den Druck am Eispunkt und Wassersiedepunkt wegen des großen Überdruckes unmittelbar zu beobachten. In diesem Fall empfiehlt es sich, als Fixpunkt den Normal-Siedepunkt von *Sauerstoff* zu wählen, der bei — 182,97°C = 90,19°K liegt. Aus dem bei dieser Temperatur beobachteten Druck p_s berechnet man nach dem idealen Gasgesetz einen Näherungswert für den Druck am Eispunkt und findet aus der Beziehung $\beta = \gamma + b \cdot p_0$ den Spannungskoeffizienten des Gases. Der Koeffizient b wird für Helium $-\,2{,}8 \cdot 10^{-7}$, bezogen auf 1 m Hg. Daraus ermittelt man aus Tabelle 5 die Korrektion der Fixpunkttemperatur auf die Gasskala und findet den genauen Wert des nicht unmittelbar beobachteten Eispunktdruckes p_0.

Sollen mit dem Heliumthermometer Temperaturen unterhalb von 4,2°K gemessen werden, so muß der Fülldruck am Eispunkt wesentlich niedriger als 1 m Hg gewählt werden, damit bei der tiefsten zu messenden Temperatur die *Kondensationsgrenze* des Heliums nicht erreicht wird. Da z. B. bei 2°K der Sättigungsdruck nur noch 20,4 Torr beträgt, muß für Messungen zwischen 1 und 2°K der Druck des Gasthermometers kleiner als 0,1 Torr sein. Zur Messung dieser geringen Druckdifferenzen sind Quecksilbermanometer nicht mehr geeignet und müssen durch Hitzdrahtmanometer (s. Bd. I, § 7.2) ersetzt werden, die noch bis zu etwa 10^{-3} Torr brauchbar sind. Von KEESOM, WEBER und NORGAARD (*533*) wurde ein Gasthermometer beschrieben, dessen Hitzdrahtmanometer nur ein Volumen von 0,6 cm³ einnimmt. Infolge des KNUDSEN-Effektes treten allerdings Meßfehler auf, die darauf beruhen, daß die freie Weglänge der Moleküle etwa von der Größe des Durchmessers des Zuleitungsrohres zum Ther-

mometergefäß wird. Da sich das Meßgefäß auf der tieferen Temperatur, das Manometer auf der viel höheren Zimmertemperatur befindet, stellt sich zwischen beiden Volumina eine Druckdifferenz ein, die zu hohe Druckwerte im Manometer vortäuscht. Die Temperaturkorrektur ist dem Fülldruck und dem Kapillardurchmesser umgekehrt proportional und beträgt bei $p_0 = 20$ Torr und $T = 4{,}2$°K etwa 0,4°K.

Die tiefsten mit dem Gasthermometer noch meßbaren Temperaturen liegen bei etwa 1°K; bei noch tieferen Temperaturen liegt der Sättigungsdruck des Heliums so tief, daß die Gasdrücke nicht mehr gemessen werden können.

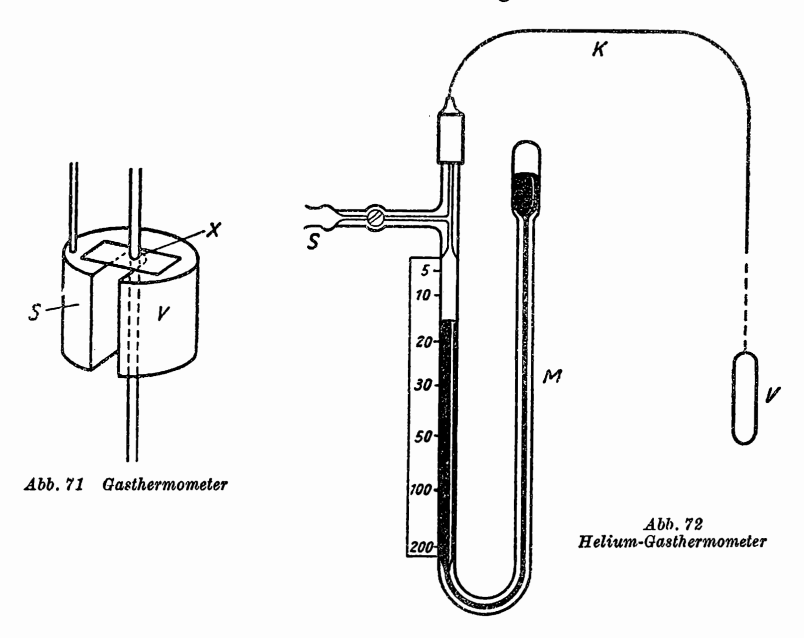


Abb. 71 Gasthermometer

Abb. 72 Helium-Gasthermometer

Als *Thermometergefäße* werden im Tieftemperaturgebiet Metallgefäße von einigen cm³ Inhalt aus Kupfer oder Bronze verwendet. Um die Meßstelle genau festlegen zu können, befestigt man nach Abb. 71 das Thermometergefäß V an einem Metallstreifen S, der mit der Meßstelle X verlötet wird. Als Manometerzuleitung werden Kapillaren von einigen Zehntel mm Innendurchmesser aus *Neusilber* oder *Nickelstahl* verwendet. An Heliumverflüssigern dient zur Beobachtung des Verflüssigungsbeginns ein nur wenige cm³ fassendes Kupfergefäß, dessen Druck und damit Temperatur mit Hilfe eines Röhrenfedermanometers gemessen wird.

Ein Heliumthermometer einfacherer Konstruktion für ähnliche Zwecke ist in Abb. 72 dargestellt. Es besteht aus dem Meßgefäß V, das durch die Stahlkapillare K mit dem Manometer M verbunden ist und einem Glasmanometer M mit Skala, die entweder aus Eichmessungen oder durch Berechnung gewonnen wird. Durch den Stutzen S mit Hahn wird das Thermometer mit einer bestimmten Gasmenge gefüllt.

Bei der gasthermometrischen Messung sehr tiefer Temperaturen wird ferner die untere Grenze des Meßbereiches dadurch gegeben, daß unterhalb von 4°K das Heliumgas an der Wand des Meßgefäßes schon merklich absorbiert und dadurch ein kleinerer Gasdruck vorgetäuscht wird.

1.62 *Dampfdruck-Thermometer* (*512*)

Die Beobachtung des Dampfdruckes verflüssigter Gase im Gleichgewicht mit ihrem Dampf stellt eine bequeme und genaue Methode zur Temperaturmessung dar, wie bereits in § 1.25 gezeigt wurde. Aus der Beziehung (1/51) kann die Temperatur aus dem gemessenen Dampfdruck p bestimmt werden. Bei Kryostaten, die mit verflüssigtem Helium oder Wasserstoff beschickt werden, wird der Dampfdruck mit Hilfe eines Quecksilbermanometers am Pumpstutzen abgelesen und liefert aus den Dampfdrucktabellen eine auf einige Hundertstel Grad genaue Temperaturangabe.

Von Hoge und Arnold (*423*) und Hoge und Lassiter (*425*) sind die kritischen Daten und besonders der Dampfdruck von *Wasserstoff*, *Deuterium* und *Wasserstoff-Deuterid* zwischen dem Tripelpunkt und dem kritischen Druck neu bestimmt worden. In Tabelle 24 ist der Dampfdruck von Wasserstoff zwischen 13,96 und 27°K angegeben. Mißt man den Dampfdruck in cm Hg, so kann die Temperatur auch aus folgenden Beziehungen ermittelt werden:

$$t = -260{,}865 + 1{,}0619 \log p + 1{,}7233 \cdot (\log p)^2.$$

Tabelle 24 Dampfdruck von Wasserstoff

T °K	p Torr	T °K	p Torr
13,96	54,08	21	907,8
14	55,4	22	1217
15	95,4	23	1566
16	154,3	24	2021
17	236,9	25	2464
18	348,2	26	3007
19	493,7	27	3682
20	678,4		

Für den Dampfdruck von *Helium* liegen umfangreiche Arbeiten vor, die der Bedeutung des Temperaturbereichs unterhalb von 5°K für die Tieftemperaturphysik adäquat sind (*67*).

Die zur Zeit gültige Temperaturskala im Bereich des flüssigen Heliums von van Dijk und Shoenberg (*214*) wurde im Jahre 1948 angenommen. Diese Skala beruht im Bereich zwischen 1,6 und 4,2°K auf Dampfdruckmessungen von Schmidt und Keesom, die ein bei Wasserstoff geeichtes Helium-Gasthermometer benutzten. Unterhalb von 1,6°K wird die Skala durch die von Bleaney und Simon (*85*) abgeleitete Formel dargestellt, die von Bleaney und Hull (*84*) mit Hilfe eines magnetischen Thermometers (§ 1.65) experimentell nachgeprüft wurde. Nach neueren Untersuchungen von Erickson und Roberts

(*251*) zwischen 1 und 4,2° K mit paramagnetischen Salzen ergaben sich die in Tabelle 25 wiedergegebenen Dampfdruckwerte. Oberhalb von 4,2°K sind Messungen von WORLEY, ZEMANSKY und BOORSE (*999*) mit Hilfe von Kohlewiderständen (s. § 1.64) durchgeführt worden und ergaben merkliche Abweichungen zu den von KEESOM und WEBER (1915) bekanntgegebenen Werten.

Tabelle 25 Dampfdruck von Helium

T °K	p Torr	T °K	p Torr
4,184	729,8	2,179	37,70
3,883	544,8	1,758	10,61
3,263	261,6	1,552	4,56
2,791	130,75	1,492	3,455
2,471	72,65	1,381	1,936
2,407	63,55	1,290	1,142
2,218	41,52	1,192	0,590
2,182	37,99	1,142	0,410

Mit diesen Messungen scheint auch die von LONG und MEYER (*608*) durchgeführte Nachprüfung des Dampfdruckes am *Lambda-Punkt* von Helium, der zu 38,30 ± 0,2 Torr gefunden wurde, übereinzustimmen. Nach den neuesten Messungen gilt für den Dampfdruck von Helium zwischen 4,2 und dem Lambda-Punkt (2,19°K) die Beziehung

$$\log p = -\frac{4,7948}{T} + 0,0343 \log T + 0,018024\, T^2 + 2,6775\,,$$

wenn p in cm Hg gemessen wird. Unterhalb von 2,19°K wird der Dampfdruck durch die von BLEANEY und SIMON aufgestellte Gleichung wiedergegeben

$$\log p = -\frac{3,117}{T} + 2,5 \log T - 0,0027\, T^3 + 1,196 + \Delta\,,$$

worin Δ eine graphisch gegebene Korrektur bedeutet, welche bei 2,19°K —0,01°, bei 1,5° +0,003° beträgt und unterhalb von 0,7 °K vernachlässigbar ist.

In Kryostaten wird vielfach zur Konstanthaltung der Temperatur (s. § 1.8) die Regelung mit Hilfe des konstantgehaltenen Dampfdrucks ausgeführt (vgl. § 6.7).

1.63 *Thermoelemente bei tiefen Temperaturen* (*31, 724*)

Thermoelemente werden unterhalb von 20°K relativ selten verwendet, da die mit normalen Meßgeräten erzielbare Genauigkeit unzureichend ist, wie aus Tabelle 26 hervorgeht, in der für ein Kupfer-Konstantan-Element die EMK E und $\frac{dT}{dE}$ angegeben sind. Es ist zu ersehen, daß bei 12°K die Empfindlichkeit nur noch ein Fünftel der bei 100°K beträgt und eine Temperaturdifferenz von

0,1° bei einer Gesamtspannung von 6100 μV die Messung einer Spannungsdifferenz von nur 0,3 μV erfordert. Die Eichung wird mit Hilfe der Fixpunkte bei flüssigem Sauerstoff und Wasserstoff durchgeführt und die Kurve nach einer kubischen Gleichung ausgeglichen (*842*).

Von LARSON und MAYER (*587*) wird ein Registriergerät für Temperaturen bis herab zu 10°K beschrieben, das Kupfer-Konstantan-Elemente benutzt (vgl. § 1.82).

Der Kupferschenkel läßt sich besser durch *Manganin* ersetzen, wodurch die Wärmeleitung des Elementes wesentlich herabgesetzt wird, ohne merklich unempfindlicher zu werden.

Tabelle 26 EMK *E und* $\frac{dT}{dE}$ *eines Kupfer-Konstantan-Elementes nach (31)*

EMK (μV)	Temp. (°K)	$\frac{dT}{dE}$ (°K/μV)
- 1000	298,52	0,0247
0	273,16	0,0263
1000	246,00	0,0282
2000	216,63	0,0307
3000	184,17	0,0345
4000	146,96	0,0407
5000	125,54	0,0455
5000	101,15	0,0528
5500	71,87	0,0662
6000	29,64	0,125
6100	12,42	0,284

Das Element *Gold-Silber*, das bei Zimmertemperatur und noch bei — 185°C eine sehr kleine Thermospannung liefert, wird bei tiefen Temperaturen nach KAMERLINGH ONNES und CLAY (*499*) erheblich empfindlicher als das Kupfer-Konstantan-Element. Nach BORELIUS, KEESOM, JOHANNSON und LINDE (*95*) besitzt ein Element aus Gold mit 1% Kobalt gegen Silber mit 1% Gold bei 18°K noch einen Temperaturkoeffizienten von etwa 15 und selbst bei 2,5°K noch einen solchen von 2,3 μV/°K.

Nach dem NERNSTschen Wärmetheorem werden mit Annäherung an den absoluten Nullpunkt alle Thermokräfte unabhängig von der Temperatur, d. h.

$$\frac{dE}{dT} = 0.$$

1.64 *Widerstandsthermometer für tiefe Temperaturen*

Wie bereits in § 1.432 besprochen, wird durch das *Platinwiderstandsthermometer* zwischen 0 und —190°C die Internationale Temperaturskala nach der Formel von DUSEN verwirklicht. Bei Verwendung von reinem Platindraht und Eichung des Thermometers an den Fixpunkten ist innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs eine Meßgenauigkeit von $\pm$ 0,02°C zu erzielen.

Für Temperaturen zwischen —193 und —258°C ist das Platinwiderstandsthermometer noch zu verwenden, bedarf jedoch einer direkten Eichung mit Hilfe eines Gasthermometers. Für den Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur läßt sich eine einfache empirische Beziehung nicht mehr aufstellen. Das Widerstandsverhältnis $\frac{R_t}{R_0}$ wurde am *Tripelpunkt von Wasserstoff* (14°K) zwischen 0,0036 bis 0,0365 gefunden, während die Interpolation für reines Platin den Wert 0,0010 erwarten läßt. Nach den Messungen von MEISSNER und VOIGT (*640*) soll dieser 0,0016 betragen. Nach HOGE und BRICKWEDDE (*424*) scheint die von LANDAU und POMERANTSCHUK (*583*) vorgeschlagene Formel

$$\frac{R_t}{R_0} = A + BT^2 + CT^5$$

zwischen 10 und 15°K brauchbar zu sein. Bei noch tieferen Temperaturen ist das Platinthermometer nicht mehr zu verwenden, da sein Widerstand unterhalb von 5°K von der Temperatur fast unabhängig wird. Dieselbe Feststellung wurde von MEISSNER (*627*) auch für Gold gemacht. Nach der MATHIESENschen Regel (s. § 1.42) setzt sich der Widerstand bei sehr tiefen Temperaturen aus dem thermischen und dem strukturellen Anteil zusammen, von denen nur der erste mit abnehmender Temperatur verschwindet. Wie bereits MEISSNER und VOIGT (*640*), DE HAAS, DE BOER und VAN DEN BERG (*360*) und andere (*652*) experimentell fanden, nimmt im Bereich des flüssigen Heliums der Widerstand von reinem *Gold, Magnesium, Silber* und *Kupfer* sogar wieder zu und gehorcht nicht mehr der MATHIESENschen Regel.

Wesentlich bessere Erfahrungen wurden mit dem zuerst von NERNST eingeführten *Bleithermometer* gesammelt, das bis zum Einsetzen der Supraleitung bei 7,2°K zu verwenden ist. Die Meßergebnisse sollen im Gegensatz zu Platin gut reproduzierbar sein; die wegen der großen Duktilität des Blei bei Zimmertemperatur auftretenden Gestaltsänderungen können allerdings leicht den Widerstand bleibend verändern.

Nach KAMERLINGH ONNES und HOLST (*500*) eignen sich zu Widerstandsthermometern *Manganin* und *Konstantan*, deren Widerstand bis etwa — 140°C praktisch konstant ist, die im Bereich des flüssigen Wasserstoffs jedoch einen großen Temperaturkoeffizienten besitzen. Widerstandsdrähte aus *Phosphorbronze* mit 2% Zinn und 0,5% Blei sind nach KEESOM (*513*) bis etwa 1°K brauchbar, zeigen jedoch je nach Bleigehalt eine merkliche Abhängigkeit des Widerstandes von einem äußeren Magnetfeld.

Von LYON und GEBALLE (*614*) wurde der Widerstand dünner Deckschichten aus *Zinnoxyd* mit geringen Zusätzen anderer Metallsalze, die auf Pyrexglasröhrchen aufgebracht wurden, zwischen 295 und 1°K gemessen, um festzustellen, ob sie als Thermometer bei tiefen Temperaturen brauchbar sind. FRIEDBERG (*287*) hat die Eignung von *Germanium-Indium-Legierungen* für diesen Zweck genau studiert.

Kohlewiderstände bei sehr tiefen Temperaturen (*579*). Für die Messung im Heliumbereich gewinnen neuerdings Widerstandsthermometer aus *Kohleschichten* zunehmend an Bedeutung, seitdem es gelungen ist, diese vollkommen reprodu-

zierbar herzustellen. GIAUQUE, STOUT und CLARK (*310*) konnten nachweisen, daß in diesem Temperaturbereich mit Lampenruß geschwärzte *Papierstreifen* einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzen, der besonders groß unterhalb von etwa 2°K wird, und unempfindlich gegen äußere Magnetfelder sind. FAIRBANK und LANE (*267*) verwenden kommerziell hergestellte Kohlekarten, die mit einer etwa 0,5 mm dicken Kohleschicht auf Phenolbasis versehen sind und Widerstandswerte zwischen 25 bis 0,5 MΩ/cm² bei 20°C aufweisen. Solche Schichten

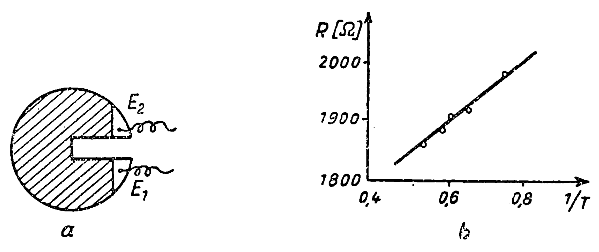


Abb. 73 Kohleschichtwiderstandsthermometer

wurden in der in Abb. 73 a dargestellten Form ausgeschnitten; an die versilberten Enden E_1 und E_2 sind mit WOOD-Metall dünne Zuleitungsdrähte angelötet. Trägt man den Widerstand über der reziproken Temperatur auf, so erhält man, wie aus Abb. 73 b ersichtlich ist, eine lineare Eichkurve, die gut reproduzierbar ist.

Einen großen Fortschritt für die Verwendung von Kohlewiderstands-Thermometern brachten die Messungen von CLEMENT und QUINNELL (*144*, *147*), die ausgewählte *Rundfunkwiderstände* von 0,5 und 1 W Belastbarkeit untersuchten.

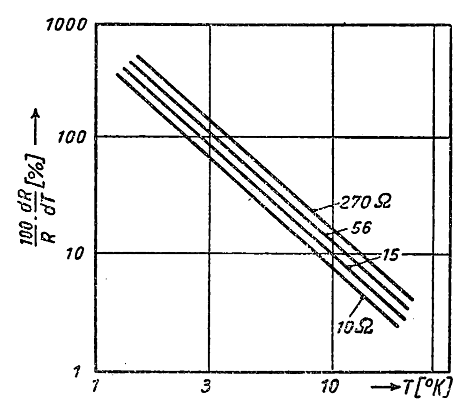


Abb. 74 Widerstandsänderung von 4 Kohleschichtwiderstandsthermometern

Als besonders geeignet erwiesen sich die von der Fa. Allen-Bradley hergestellten Widerstände, deren Schutzschicht entfernt und durch einen dünnen Überzug aus *Glyptal* ersetzt wurde. Zur Widerstandsmessung wurde eine gewöhnliche gleichseitige WHEATSTONE-Brücke (s. § 1.452) benutzt, wobei die Belastung des Widerstandes bei 2°K etwa $5 \cdot 10^{-6}$ W betrug. In Abb. 74 sind in doppelt-

logarithmischer Darstellung die prozentualen Widerstandsänderungen pro °K über der Temperatur aufgetragen und ergeben für vier verschiedene Widerstände von 10, 15, 56 und 270 Ohm bei Zimmertemperatur Gerade. Der Widerstand R wird im ganzen Meßbereich sehr gut durch die halbempirische Beziehung

$$\log R + \frac{K}{\log R} = A + \frac{B}{T}$$

wiedergegeben, worin A, B und K konstante Koeffizienten darstellen. Brown, Zemansky und Boorse (*116, 118*) verwandten für Messungen der spezifischen Wärme von Niobium 0,5-W-Widerstände der Fa. Allen-Bradley, die nur 0,2 g wogen und trotz wiederholten Abkühlens von Raumtemperatur auf 2°K vollkommen reproduzierbare Meßwerte ergaben. In Tabelle 27 sind einige Meßwerte zusammengestellt.

Tabelle 27 Temperaturabhängigkeit von Kohleschichtwiderständen nach (116)

T (°K)	R (Ohm)	$\frac{dR}{dT}$
290	55	–
20,37	134,4	4,595
14,00	179,6	11,16
4,20	1061,8	583,4
2,40	5108	7012

Bei einem Meßstrom von 10μA und etwa 50 Eichpunkten betrug in 90% aller Messungen die Abweichung weniger als 0,002°.

Die Meßwerte ließen sich sehr gut durch die Beziehung für den Widerstand eines Halbleiters

$$\log R = A + \frac{B}{T} - \frac{1}{4}\log T$$

wiedergeben. Es wurde ferner festgestellt, daß das Thermometer bei einem magnetischen Feld von 6000 G keinerlei Abweichungen zeigt und die molare Wärmekapazität sehr gut durch die Beziehung $C_v = \gamma \cdot T + 464{,}4 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$ dargestellt werden kann, wenn Θ die Debyesche Temperatur bedeutet.

Von Templeton und Macdonald (*920*) wurden verschiedene Kohlewiderstände zwischen 290 und 2°K eingehend untersucht. Sie fanden, daß der Einfluß von äußerem Druck bis 100 at vernachlässigbar ist und ein äußeres Magnetfeld von 8000 G eine Widerstandsänderung von etwa 0,5% hervorbringt. In Abb. 75 sind relative Widerstandskurven für verschiedene Widerstände aus amorphen Kohleschichten über $\frac{1}{T}$ aufgetragen.

Von Templeton und Macdonald (*920*) und Rollin und Templeton (*797*) wurde das Spektrum des *Stromrauschens* solcher Widerstandsthermometer ge-

messen. Zur Befestigung dieser Kohlewiderstandsthermometer wird, wie in Abb. 76 gezeigt ist, ein etwa 0,5 mm starker Kupferdraht D an die Meßstelle gelötet und um den Widerstand R gewickelt. Durch Festkitten mit *Glyptal* wird ein guter thermischer Kontakt und eine sichere Verbindung gewährleistet.

1.65 *Messung sehr tiefer Temperaturen mit paramagnetischen Salzen* (*307*)

Wie aus den bisher behandelten Abschnitten hervorgeht, gelingt es mit den üblichen Meßverfahren nicht, Temperaturen unterhalb von etwa 0,5 bis 1 °K zu messen. Andererseits lassen sich mit Hilfe der *Entmagnetisierung* paramagnetischer Salze (s. § 6.8) heute bereits Temperaturen von 0,01 °K und tiefer erzeugen. Um diese außerordentlich niedrigen Temperaturen noch exakt messen zu können, bedient man sich des paramagnetischen Verhaltens dieser Salze.

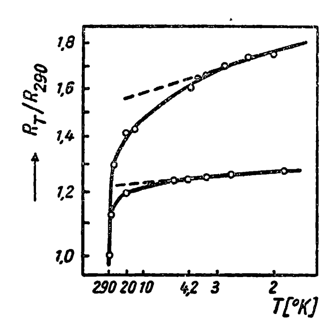


Abb. 75
Eichkurven für Kohlewiderstände

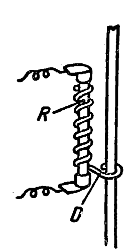


Abb. 76
Befestigung von Kohlewiderständen

Als *Paramagnetismus* bezeichnet man die Eigenschaft von Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern, in einem magnetischen Feld eine Magnetisierung anzunehmen, die dem äußeren Feld proportional und gleichgerichtet ist. Die theoretische Deutung dieses Effektes beruht auf der Annahme magnetischer, permanenter Dipole, deren Ursache das resultierende magnetische Moment aller umlaufenden Elektronen bildet. In gewöhnlichen Salzen, deren Ionen vollbesetzte oder leere, *äußere Elektronenschalen* besitzen. heben sich die Bahnmomente der Elektronenwolke auf und liefern kein permanentes magnetisches Moment. Paramagnetisches Verhalten wird nur dann beobachtet, wenn *innere Schalen* der Ionen unvollständig besetzt sind, wie das z. B. bei den *Seltenen Erden* und den Ionen der Eisengruppe der Fall ist.

Im feldfreien Raum werden sich die magnetischen Dipole infolge ihrer thermischen Bewegung vollkommen willkürlich orientieren und sich in ihren magnetischen Wirkungen nach außen hin aufheben. Nach der LANGEVINschen Theorie werden sich nach Anlegen eines äußeren Magnetfeldes der Stärke H die Dipole in der Richtung von H einzustellen suchen, wobei für den einzelnen Dipol der Größe β die *potentielle Energie*

$$u = \beta H (1 - \cos \vartheta) \qquad (1/112)$$

wird. Nach dem BOLTZMANNschen Gesetz ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen eine Lage mit der Energie u einnimmt, proportional $e^{-u/kT}$, wobei k die BOLTZMANN-Konstante bedeutet. Das gesamte magnetische Moment M der Volumeneinheit wird durch räumliche Integration und Berücksichtigung der in die Richtung von H fallenden Komponenten zu

$$M = \beta \left(\mathrm{Cotg}\, \frac{\beta H}{k T} - \frac{k T}{\beta H} \right) \cdot N \qquad (1/113)$$

gefunden, wenn N die LOSCHMIDsche Zahl ist. Für kleine Werte von $\frac{\beta H}{kT}$, d.h. geringe Feldstärken und höhere Temperaturen, ergibt sich aus Gleichung (1/113) durch Reihenentwicklung die bekannte Beziehung

$$M = N \beta^2 \frac{H}{3 k T}. \qquad (1/114)$$

Das Verhältnis von Magnetisierung M und Feldstärke H stellt die magnetische *Suszeptibilität*

$$\chi = \frac{M}{H} \qquad (1/115)$$

dar, die mit der magnetischen *Permeabilität* μ durch die Gleichung

$$\mu = 1 + 4 \pi \chi \qquad (1/116)$$

verknüpft ist.

Mit zunehmender Feldstärke nähert sich der Klammerausdruck in Gleichung (1/113) dem Wert 1 und ergibt die Sättigungsmagnetisierung $M_\infty = N \cdot \beta$, bei der alle magnetischen Dipole die Richtung des äußeren Feldes einnehmen. Für kleine Feldstärken finden wir aus Gleichung (1/114) die nur von der Temperatur abhängige Suszeptibilität

$$\chi = \frac{N \beta^2}{3 k T} = \frac{C}{T} \qquad (1/117)$$

mit $C = \frac{N \beta^2}{3 k}$. Die Beziehung (1/117) wird *CURIE-Gesetz* und die darin auftretende Konstante C *CURIE-Konstante* genannt. Sie gibt die Möglichkeit, aus der gemessenen Suszeptibilität χ die Temperatur zu berechnen und stellt die Grundgleichung für die magnetische Messung sehr tiefer Temperaturen dar.

Nach der quantentheoretischen Behandlung des Paramagnetismus ist das magnetische Moment β eines Atoms mit dem gequantelten Gesamtdrehimpuls J durch die Beziehung

$$\beta = \mu_B J g \qquad (1/118)$$

verknüpft, wo $\mu_B = \frac{eh}{4 \pi mc}$ das *BOHRsche Magneton* bedeutet, das die Elektronenladung e, dessen Masse m, das PLANCKsche Wirkungsquantum h und die Lichtgeschwindigkeit c enthält. Der Faktor g wird LANDÉ-Faktor genannt und

berücksichtigt das Verhältnis von *wahrem* zu klassisch zu erwartendem magnetischem Moment. Nach dieser Vorstellung sind entsprechend Gleichung (1/112) nicht mehr beliebige, sondern nur $2J + 1$ diskrete Einstellungen (*räumliche Quantelung*) möglich. Daraus ergibt sich abweichend von Gleichung (1/117) für die magnetische Suszeptibilität die Beziehung

$$\chi = \frac{N g^2 J (J+1)}{3 k T} \mu_B^2 \tag{1/119}$$

und für die CURIE-Konstante der Wert

$$C = \frac{N g^2 J (J+1)}{3 k} \mu_B^2. \tag{1/120}$$

Die LANGEVINsche Beziehung (1/113) wurde experimentell an einer Reihe von paramagnetischen Salzen bestätigt. In Abb. 77 ist für *Gadolinium-Sulfat*

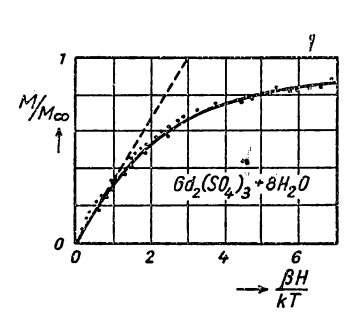


Abb. 77
Magnetisierung von Gadoliniumsulfat

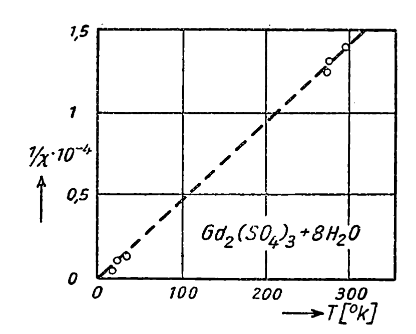


Abb. 78
Suszeptibilität von Gadoliniumsulfat

$Gd_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$ die auf die Sättigungsmagnetisierung M_∞ bezogene Magnetisierung in Abhängigkeit von der Größe $\frac{\beta H}{k T}$ aufgetragen. Für kleine Abszissenwerte ergibt sich der durch Gleichung (1/114) ausgedrückte lineare Zusammenhang zwischen M und H, der der Tangente im Koordinatenursprung entspricht.

Das für kleine Werte von $\frac{\beta H}{k T}$ gültige CURIE-Gesetz, wonach die Suszeptibilität χ der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein sollte [Gleichung (1/117)], wurde bereits von KAMERLINGH ONNES und Mitarbeitern experimentell bestätigt. In Abb. 78 sind ebenfalls für Gadolinium-Sulfat über der Temperatur die reziproken Suszeptibilitätenwerte aufgetragen und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden worden.

Das CURIE-Gesetz (1/117) wird auch bei Temperaturen, für die $\frac{\beta H}{k T} \ll 1$ ist, nicht exakt erfüllt, da die in paramagnetischen Salzen auftretenden Wechselwirkungskräfte nicht berücksichtigt sind. Bis zu mäßig tiefen Temperaturen

lassen sich die Versuchswerte durch die Beziehung

$$\chi = \frac{C}{T + \Delta} \qquad (1/121)$$

darstellen, die von WEISS für Ferromagnetika oberhalb der CURIE-Temperatur gefunden wurde. Diese als CURIE-WEISS-Gesetz bekannte Formel berücksichtigt die Wechselwirkungskräfte wenigstens formal; die Konstante Δ hängt von dem betreffenden Salz ab und wird um so kleiner, je „verdünnter" die Moleküle sind. So findet man z.B. für $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$ den Wert $\Delta = 32°$, während für das wasserfreie Salz $\Delta = 45°K$ beträgt. In Tabelle 28 werden die Meßergebnisse an *Cerium-Fluorid* CeF_3 nach DE HAAS und GORTER mit dem CURIE-WEISSschen Gesetz verglichen, wobei $\Delta = 62°$ eingesetzt wird. Man ersieht daraus, daß unterhalb von etwa 40°K bereits merkliche Abweichungen auftreten und eine uneingeschränkte Anwendung von Gleichung (1/121) bis zu sehr tiefen Temperaturen problematisch ist.

Tabelle 28 Suszeptibilität von Cerium-Fluorid

T (°K)	$\chi \cdot 10^6$	$\chi(T + 62) \cdot 10^4$
293,0	11,09	39,86
249,0	12,71	39,97
203,8	14,89	39,95
169,5	17,08	39,86
135,2	20,14	40,00
77,53	29,16	40,88
64,08	32,92	41,68
20,42	75,7	62,47
17,15	87,3	69,18
14,48	100,7	77,09

Die Bestimmung der absoluten Temperatur auf Grund des CURIE-Gesetzes beruht demnach auf derselben Idealisierung, wie die mit Hilfe des idealen Gasgesetzes (1/20). In beiden Fällen sind die daraus errechneten Temperaturwerte noch zu korrigieren.

Von KEESOM (*514*) wurde eine Methode vorgeschlagen, mit der die Abweichungen vom CURIE-Gesetz berücksichtigt und die absoluten Temperaturen aus der CURIE-Temperatur T^* ermittelt werden können. Der diesem Verfahren zugrunde liegende Gedankengang läßt sich an Hand von Abb. 79 verfolgen.

In diesem Diagramm ist die Entropie S eines paramagnetischen Salzes als Funktion der absoluten Temperatur T für verschiedene magnetische Feldstärken H aufgetragen. Ausgehend vom Zustand A_0 (T_A, $H = 0$) wird die Substanz bis zur magnetischen Feldstärke H_1 bzw. H_2 entsprechend den Zuständen A_1 bzw. A_2 magnetisiert, wobei die Magnetisierungswärmen $T_A \cdot (S_0 - S_1)$ bzw. $T_A \cdot (S_0 - S_2)$ bei der Temperatur T_A abgeführt werden müssen, wenn der Vorgang *isotherm* erfolgen soll. Wird das paramagnetische Salz von A_1 bzw. A_2 aus wieder auf $H = 0$ entmagnetisiert, so findet bei dieser adiabatisch verlaufenden

Zustandsänderung eine Temperaturerniedrigung statt, die zu den Punkten B_1 und B_2 führt. Aus der Messung der Suszeptibilität ergeben sich zunächst mit Hilfe des CURIE-Gesetzes die Temperaturen T_1^* und T_2^* in der *magnetischen Temperaturskala.* Wählt man die Differenz der magnetischen Feldstärken $H_2 - H_1$ nicht zu groß, so liegen auch die mit dem sekundären (magnetischen) Thermometer festgestellten Temperaturen dicht beisammen und können durch eine mittlere Temperatur $T^* = \frac{T_1^* + T_2^*}{2}$ ersetzt werden. Die thermodynamischen Zustände $A_1 A_2 B_2'$ und B_1' bilden einen geschlossenen CARNOT-Prozeß,

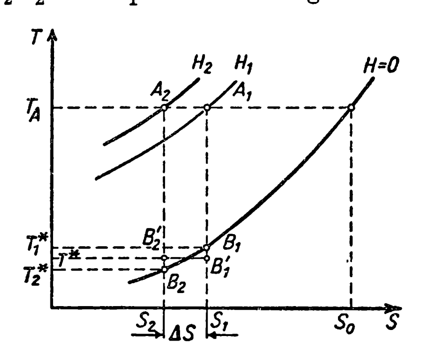


Abb. 79 Ermittlung der thermodynamischen Temperatur aus der magnetischen Temperatur

für den sich nach Gleichung (1/13) die bei den Temperaturen T_A und T^* ab- bzw. zugeführten Wärmemengen wie die absoluten Temperaturen verhalten. Bezeichnet man den Entropieunterschied zwischen A_1 und A_2 bzw. B_1' und B_2' mit ΔS, so gilt

$$Q_A = \Delta S \cdot T_A \quad \text{und} \quad Q_B = \Delta S \cdot T,$$

woraus folgt

$$\frac{T}{T_A} = \frac{Q_B}{Q_A}.$$

Um die Temperatur T zu ermitteln, müssen außer der noch gasthermometrisch meßbaren Anfangstemperatur T_A experimentell die beiden Wärmemengen Q_A und Q_B bestimmt werden. Die Wärmemenge Q_A läßt sich z. B. durch die Menge des bei der Magnetisierung verdampfenden Heliums messen. Zur Bestimmung von Q_B wird dem paramagnetischen Salz bei der magnetisch gemessenen Temperatur T_2^* durch Bestrahlung mit einem radioaktiven Präparat pro Zeiteinheit eine definierte Wärmemenge zugeführt, bis T_1^* erreicht ist. Diese auf eine Zeitmessung reduzierte Bestimmung der Wärmemenge wurde zuerst von KURTI und SIMON (*576, 577*) eingeführt und eingehend von PLATZMAN (*738*) diskutiert. Von DANIELS und KURTI (*188*) wurden mit dieser Methode die thermischen und magnetischen Eigenschaften von *Kalium-Chrom-Alaun* unterhalb von 0,1°K bestimmt. Als Strahlungsquelle dienten zwei 250 mC-(Milli-Curie-)Ampullen von *Radium*, die in etwa 10 cm Entfernung von der Probe aufgestellt wurden und pro Minute eine Wärmemenge von etwa 300 erg lieferten.

Nach neueren Untersuchungen scheint die Aufheizung des paramagnetischen Salzes in einem magnetischen Wechselfeld, in dem infolge der komplexen Suszeptibilität $\chi = \chi' + j\chi''$ des Salzes *Relaxationsverluste*, d. h. JOULEsche Wärme, auftreten, genauere Meßergebnisse zu liefern (*544*) (s. auch § 6.85).

Auf diese Weise läßt sich für eine bestimmte Salzprobe zu jeder experimentell ermittelten CURIE-Temperatur T^* die absolute Temperatur angeben. In Abb. 80 ist für *Eisen-Ammonium-Alaun* $FeNH_4(SO_4)_2 + 12\ H_2O$ dieser Zusammenhang aufgetragen und zeigt, daß bei etwa 0,04° K die Temperatur in der CURIE-Skala

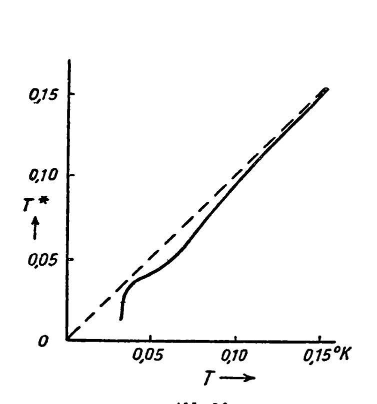


Abb. 80
Zusammenhang von CURIE- und KELVIN-Temperatur bei Eisen-Aluminium-Alaun

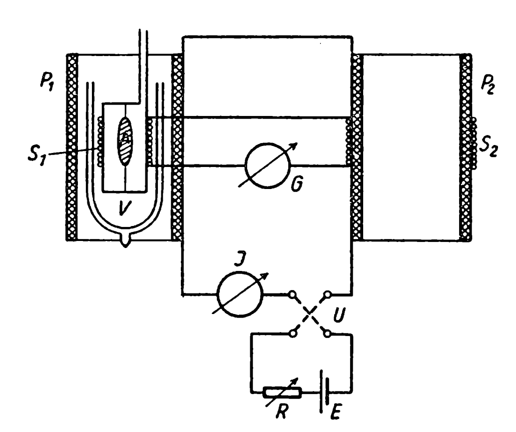


Abb. 81
Suszeptibilitätsmessung nach der Induktionsmethode

plötzlich absinkt, d.h. ein ausgeprägtes Maximum der Suszeptibilität durchläuft. Diese Darstellung zeigt, daß nach dem CURIE-Gesetz in diesem Bereich beträchtliche Meßfehler auftreten und die absoluten Temperaturen durchwegs höher als die CURIE-Temperaturen liegen; bei etwa 0,035° K allerdings verschwinden die Korrekturen fast ganz.

Messung der Suszeptibilität. Zur Messung der Suszeptibilität χ der Probe, aus der nach Gleichung (1/117) die CURIE-Temperatur zu $T^* = \frac{C}{\chi}$ berechnet wird, eignen sich grundsätzlich alle Verfahren, die eine genaue Bestimmung der magnetischen Permeabilität aus Feldstärken- und Induktionsmessungen erlauben. Zum Zwecke der Temperaturmessung sind vor allem zwei Methoden in Gebrauch, welche die geforderte Genauigkeit besitzen:

Die *Induktionsmethode* (*363*), deren Schaltung schematisch in Abb. 81 dargestellt ist, verwendet zur Messung der Suszeptibilität ein ballistisches Galvanometer, mit dem die magnetische Induktion des paramagnetischen Salzes bestimmt wird. Zu diesem Zwecke ist die paramagnetische Probe A, die zur thermischen Isolierung in einem Vakuummantelgefäß V eingeschlossen ist, mit einer dünndrähtigen Drahtwicklung S_1 versehen. Um die Entmagnetisierungsapparatur ist eine lange Primärspule P_1 gelegt, die in Serie mit einer gleichen Spule P_2 über den Umschalter U und den Regelwiderstand R an die Batterie

E geschaltet wird. Eine über die Primärspule P_2 geschobene Sekundärspule S_2 ist der Sekundärspule S_1 entgegengeschaltet und wird mit so viel Windungen versehen, daß das ballistische Galvanometer G beim Kommutieren des Stromes in den Primärspulen keinen Ausschlag zeigt, sofern das paramagnetische Präparat entfernt ist oder sich auf Zimmertemperatur befindet. Die Stromstärke und damit die Feldstärke an der Meßprobe wird an einem Amperemeter J abgelesen.

Die durch den Meßstrom i erzeugte magnetische Feldstärke H ruft in der Luftspule die magnetische Induktion $B_2 = H\mu_0$ und in der Probespule $B_1 = H\mu_0 (1 + 4\pi\beta\chi)$ hervor, wobei β der sogenannte *Entmagnetisierungsfaktor* der Probe ist, der bei einer kugelförmigen Probe $1/3$ beträgt und für sehr langgestreckte

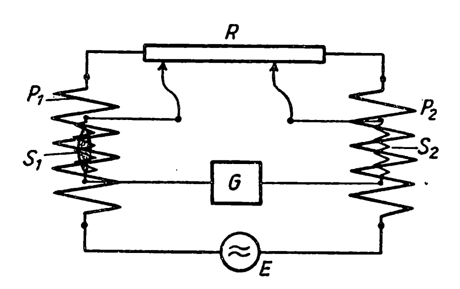


Abb. 82 Suszeptibilitätsmessung mit der Wechselstrombrücke

Proben gegen Eins geht. Der ballistische Ausschlag α des Galvanometers G ist dem Produkt $H\mu_0\chi \cdot \beta$ direkt und damit der „magnetischen" Temperatur T^* umgekehrt proportional. Wird die Meßanordnung bei Zimmertemperatur, also bei vernachlässigbarer Suszeptibilität der Probe abgeglichen und bei der Temperatur des normalsiedenden Heliums geeicht, so ist eine Absolutbestimmung von χ und β nicht erforderlich.

Bei der *Wechselstrom-Induktionsmethode* wird nach DE HAAS und DU PRÉ (*361*) die gegenseitige Induktion von zwei um das Präparat herumgelegten Spulen mit Hilfe einer Wechselstrombrücke und daraus die Suszeptibilität bestimmt. In der Schaltanordnung der Abb. 82 liegen die beiden Primärspulen P_1 und P_2 hintereinandergeschaltet an der Wechselspannungsquelle E. Die resultierende Spannung der gegeneinandergeschalteten Sekundärspulen S_1 und S_2 wird mit dem Wechselspannungsmeßgerät G gemessen, das aus einem Oszillographen, Vibrationsgalvanometer oder Röhrenvoltmeter (s. Bd. III) besteht. Um den durch die Relaxation oder Hysterese in der paramagnetischen Substanz auftretenden Phasenwinkel in S_1 und S_2 kompensieren zu können, führt man eine kleine Kompensationsspannung in den Sekundärkreis ein, die an dem im Primärkreis liegenden Potentiometer R abgegriffen wird. Die Wahl der Meßfrequenz hängt von der Größe der Relaxationszeit der paramagnetischen Substanz ab; diese beträgt gewöhnlich einige kHz.

Bei der praktischen Ausführung solcher Temperaturmessungen wird, wie in § 6.85 näher beschrieben, das paramagnetische Salz in Glasgefäße oder Metallbehälter eingebracht und die Meßspule um das Vakuumgefäß gelegt. In Ta-

belle 29 ist für einige häufig benutzte paramagnetische Salze die CURIE-Konstante C pro cm^3 angegeben.

Tabelle 29 Curie-Konstante von paramagnetischen Salzen

Gadoliniumsulfat	$5{,}85 \cdot 10^{-2}$
Mangan-Ammoniumsulfat	$2{,}00 \cdot 10^{-2}$
Eisen-Ammonium-Alaun	$1{,}55 \cdot 10^{-2}$
Kalium-Chrom-Alaun	$0{,}66 \cdot 10^{-2}$
Cäsium-Titan-Alaun	$0{,}13 \cdot 10^{-2}$

1.7 Spezielle Temperaturmeßmethoden und Temperaturindikatoren

Außer den bisher beschriebenen Temperaturmeßverfahren werden noch einige Methoden angewandt, mit denen die ebene oder räumliche Temperaturverteilung festgestellt werden kann, wobei die Frage nach einer hohen Meßgenauigkeit vielfach zugunsten einer übersichtlichen Darstellung des Temperaturfeldes zurücktritt.

1.71 *Interferometrische Temperaturmessung (536)*

Für die Ausmessung des Temperaturfeldes in der Nähe beheizter Platten und Drähte bzw. Zylinder hat KENNARD (*536*) ein interferometrisches Verfahren angegeben, das in Abb. 83 dargestellt ist. Die Interferometeranordnung nach MACH-ZEHNDER (s. Bd. IV/1) besteht aus zwei halbdurchlässig verspiegelten Planplatten P_1 und P_2 und den beiden Oberflächenspiegeln S_1 und S_2, die genau

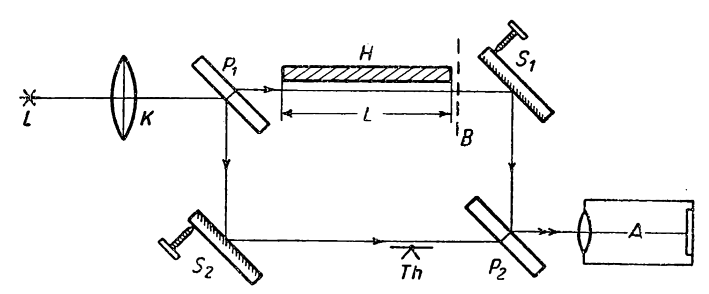


Abb. 83 Interferometrische Temperaturmessung nach KENNARD (536)

justierbar sind. Als Lichtquelle L wird eine Quecksilberlampe verwendet, deren Strahlen durch den Kondensor K schwach konvergent gemacht und durch ein Filter geschickt werden, das nur die grüne Quecksilberlinie (λ = 5461 Å) hindurchläßt. Die Aufnahmekamera A mit einer Brennweite von etwa 1 m bildet die Interferenzstreifen vergrößert ab. Ein Arm des Interferometers enthält den beheizten Körper H, dessen Temperaturfeld sichtbar gemacht werden soll. Mit Hilfe des Thermoelementes Th wird die mittlere Temperatur des Vergleichsarms bestimmt. Das Instrument wird so eingestellt, daß der Lichtstrahl

parallel zur beheizten Oberfläche von H verläuft und das virtuelle Bild der Interferenzstreifen etwa am Ende B des Körpers H entsteht. Das in Abb. 84 schematisch dargestellte Interferenzsystem an einer heißen Platte läßt erkennen, daß in der Nähe der Platte die vorher parallel und waagrecht verlaufenden Streifen gekrümmt sind. Betrachtet man zwei benachbarte Streifen A und B und zeichnet senkrecht zur Oberfläche von H eine Gerade, so entspricht der Abstand $P_A - P_B$ einer Differenz des Lichtweges von einer Wellenlänge. Da der geometrische Weg für jeden Strahl der Länge L des Körpers entspricht, ist aus der Streifenverschiebung der zu jedem Punkt des durchstrahlten Querschnittes gehörende Brechungsindex und daraus bei bekannter Dichte die Temperatur zu ermitteln.

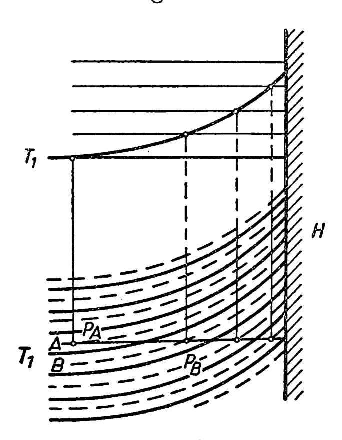


Abb. 84
Interferenzstreifen im Temperaturfeld

Nach der LORENZ-LORENTZ-Gleichung besteht zwischen dem *Brechungsindex n* und der Dichte ϱ die Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = C\varrho, \tag{1/123}$$

wobei C eine Konstante ist. Da sich der Brechungsindex von Gasen nur sehr wenig von Eins unterscheidet, vereinfacht sich Gleichung (1/123) zu

$$n - 1 = \frac{3}{2} C\varrho. \tag{1/123 a}$$

Im Vakuum entfallen auf die beheizte Länge L bei einer Wellenlänge λ_0

$$N_0 = \frac{L}{\lambda_0} \tag{1/124}$$

Wellenlängen. Beträgt der Brechungsindex n_1 bzw. n_2 und bezeichnen wir die dazugehörigen Wellenzahlen mit N_1 bzw. N_2, so gilt

$$n_1 = \frac{N_1}{N_0} \quad \text{bzw.} \quad n_2 = \frac{N_2}{N_0}. \tag{1/125}$$

Da für zwei verschiedene Lichtwege

$$n_1 - n_2 = \frac{3}{2} C (\varrho_1 - \varrho_2)$$

ist, ergibt sich daraus mit den Gleichungen (1/124) und (1/125) die Beziehung

$$N_1 - N_2 = \frac{3}{2} C \varrho_1 \frac{L}{\lambda_0}\left(1 - \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right) = (n_1 - 1)\frac{L}{\lambda_0}\left(1 - \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right). \tag{1/126}$$

Bei konstantem Druck hängt das Dichteverhältnis $\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{T_2}{T_1}$ nur von den Temperaturen ab, woraus sich die Streifendifferenz ΔN zu

$$\Delta N = (n_1 - 1)\,\frac{L}{\lambda_0}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2}\right) \tag{1/127}$$

und die dazugehörigen Temperaturen zu

$$T_2 - T_1 = T_1 \frac{\Delta N}{(n_1 - 1)\,\frac{L}{\lambda_0} - \Delta N} \tag{1/127a}$$

ergeben. Für $L = 10$ cm und $\lambda_0 = 0{,}5\,\mu$ wird mit $(n_1 - 1) = 0{,}0003$ der Ausdruck $(n_1 - 1)\,\frac{L}{\lambda_0} \approx 60$, so daß ΔN für geringe Temperaturdifferenzen vernachlässigt und damit nach Gleichung (1/127 a) $T_2 - T_1 \sim \Delta N$ gesetzt werden kann. Hieraus ergibt sich für das ebene Problem in Abb. 84 die einfache, in der Zeichnung angedeutete Konstruktion des Temperaturverlaufs in Wandnähe.

Diese Meßmethode liefert bei Benutzung von Tabellen für n_1 und Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit sehr genaue Resultate und besitzt den Vorteil, daß die freie Konvektion durch Temperaturmeßgeräte nicht beeinflußt wird.

Ein wesentlich einfacheres optisches Verfahren zur Bestimmung des Temperaturgradienten an der Oberfläche beheizter Körper wurde von SCHMIDT angegeben und wird in § 5.4 näher besprochen.

1.72 *Bestimmung der Temperatur aus der Schallgeschwindigkeit*

Die Schallgeschwindigkeit in Gasen findet man aus der Beziehung

$$c = \sqrt{\frac{\varkappa R T}{M}}, \tag{1/128}$$

wenn $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen, R die universelle Gaskonstante und M das Molekulargewicht bedeuten. Werden zur Messung der Schallgeschwindigkeit sehr hohe Frequenzen benutzt, so ist zu untersuchen, ob $\varkappa$ noch als konstant anzusehen ist und die Anwendbarkeit der Gleichung (1/128) nicht durch die Schalldispersion in Frage gestellt wird. Bei Luft sind bis zu Frequenzen von 10^9 Hz keine Störungen zu befürchten.

Nach SUITS (*904*) läßt sich die Temperatur in einem elektrischen Lichtbogen dadurch bestimmen, daß die von einem kondensierten Funken ausgehenden intensiven Schallwellen an den Druckknoten eine erhöhte Lichtemission hervorrufen und diese mit Hilfe eines rotierenden Spiegels während des Durchlaufens registriert wird. Aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser leuchtenden Schichten wurde unter Berücksichtigung der durch die Dissoziation hervorgerufenen Verkleinerung von $\varkappa$ eine Temperatur von 5500° K im Kohlebogen gefunden.

Nach einem weiteren Verfahren läßt sich die Laufzeit eines Schallimpulses, der ebenfalls durch einen Stoßfunken erzeugt wird, oszillographisch messen (*905*).

1.73 *Thermokolore*

Für technische Temperaturmessungen bzw. für die Beobachtung einer bestimmten Temperatur oder um Einblick in den Wärmefluß an einem Werkstück zu erhalten, bedient man sich solcher *Farbstoffe*, deren Farbe sich innerhalb eines bestimmten Temperaturgebietes sprunghaft ändert. Diese als *Thermokolore* bezeichneten Farbstoffe bestehen aus Salzen der Metalle Kupfer, Kobalt, Nickel, Chrom, Molybdän und Uran, werden mit der alkoholischen Lösung eines synthetischen Harzes angerührt und auf die zu untersuchende Fläche aufgetragen, wobei der Alkohol nach kurzer Zeit verdampft. Der Farbumschlag findet längs einer Isothermen statt; die Umschlagstemperatur hängt jedoch von der Dauer der Einwirkung ab (*727, 821*). In Tabelle 30 sind für eine Reihe von Temperaturmeßfarben die Farbänderung und der Einfluß der Einwirkungsdauer zusammengestellt.

Tabelle 30 Thermokolore (Bad. Anil. Sod. Fabr.)

Farbe	Umschlag		Umschlagstemperatur nach					
Nr.	von	nach	5 s	10 s	30 s	1 min	30 min	1 h
2	hellgrün	blau	100	90	76	70	60	59
2a	blau	grün	115	104	96	93	80	–
3	gelb	violett	140	136	123	116	110	108
4	purpur	blau	210	205	175	160	140	138
4a	blau	schwarz	185	180	176	172	165	165
5	weiß	braun	195	190	182	180	175	174
6	grün	braun	260	250	235	230	220	219
7	gelb	rotbraun	315	310	295	293	290	280
8	weiß	braun	405	390	365	350	340	320
9	violett	weiß	490	–	455	450	440	440

Außerdem gibt es einige Thermokolore, die bei verschiedenen Temperaturen umschlagen und zur Beobachtung der zeitlichen Temperaturänderung geeignet sind.

Von der Fa. A. W. Faber (Nürnberg) werden ferner *Temperaturmeßstifte* hergestellt, die sich besonders zur schnellen Untersuchung von Oberflächentemperaturen eignen, da bereits nach einigen Sekunden der unveränderlich bleibende Farbumschlag eintritt. In Tabelle 31 sind für einige dieser *Thermochrome* die Umschlagsfarben und dazugehörigen Temperaturen zusammengestellt.

1.74 *Seger-Kegel* (*91, 891*)

Die bereits 1885 in die keramische Industrie eingeführten Kegel aus keramischen Massen verschiedener Zusammensetzung bestehen aus Kalium- und Natriumoxyd, Kalk, Magnesia, Tonerde, Kieselsäure, Borsäure und z.T. Eisen-

Tabelle 31 Temperaturmeßstifte von A. W. Faber

Stift Nr.	Umschlag		Umschlags-Temperatur °C
	von	nach	
2815/65	hellrosa	blau	65
2815/75	hellrosa	hellblau	75
2815/100	rosa	ultramarin	100
2815/120	hellgrau-grün	hellblau	120
2815/150	lichtgrün	violett	150
2815/200	blau	schwarz	200
2815/260	dunkelgrün	schwarz	260
2815/300	grün	oliv	300
2815/350	braun	orange	350
2815/450	rosa	schwarz	450
2815/510	hellgelb	gelborange	510
2815/600	dunkelblau	weiß	600

oxyd und werden als dreiseitige schlanke Kegel von 3 bis 6 cm Höhe ausgeführt. Durch ihre je nach der Zusammensetzung verschiedenen Erweichungspunkte lassen sich annähernd die Brenntemperaturen ermitteln. Durch ihre Gestaltsänderung kann man auf den Brennzustand des Ofengutes schließen. Die Kegel werden auf einer ebenen Platte etwas geneigt (8°) aufgestellt und von außen oder nach dem Öffnen des Ofens beobachtet. Die erreichbare Genauigkeit beträgt etwa 5°C. In Tabelle 32 sind die Bezeichnungen der Kegel und ihre Erweichungstemperaturen angegeben.

1.75 *Magnetische Temperaturmessung*

In Spezialfällen, wie z.B. bei bewegten oder rotierenden Maschinenteilen, kann die Temperatur aus der Änderung der magnetischen Permeabilität ferro-

Tabelle 32 Schmelztemperatur von SEGER-Kegeln

Kegel-Nr.	Temp.	Kegel-Nr.	Temp.	Kegel-Nr.	Temp.	Kegel-Nr.	Temp.
022	600 °C	07a	960°C	9	1280 °C	31	1690 °C
021	650	06a	980	10	1300	32	1710
020	670	05a	1000	11	1320	33	1730
019	690	04a	1020	12	1350	34	1750
018	710	03a	1040	13	1380	35	1770
017	730	02a	1060	14	1410	36	1790
016	750	01a	1080	15	1435	37	1825
015a	790	1a	1100	16	1460	38	1850
014a	815	2a	1120	17	1480	39	1880
013a	835	3a	1140	18	1500	40	1920
012a	855	4a	1160	19	1520	41	1960
011a	880	5a	1180	20	1530	42	2000
10a	900	6a	1200	26	1580		
09a	920	7	1230	27	1610		
08a	940	8	1250	28	1630		

magnetischer Stoffe unterhalb der CURIE-Temperatur bestimmt werden. Wie in Abb. 85 für einen Stahl mit 0,2% Kohlenstoff dargestellt ist, ändert sich die magnetische Permeabilität μ_T für relativ schwache magnetische Feldstärken H unterhalb der CURIE-Temperatur stark mit der Temperatur und kann in guter Näherung durch eine Beziehung der Art

$$\mu_T = \mu_{550} - k\,(T - 550)^2$$

dargestellt werden, wobei die Materialkonstante k nur vom Ferromagnetikum abhängt. Nach diesem Prinzip ist von MOLES (*662*) ein Meßverfahren vorgeschlagen worden, das besonders für die Überwachung der Ziehtemperatur von Drähten geeignet und dessen Schema in Abb. 86 dargestellt ist. Der rotglühende

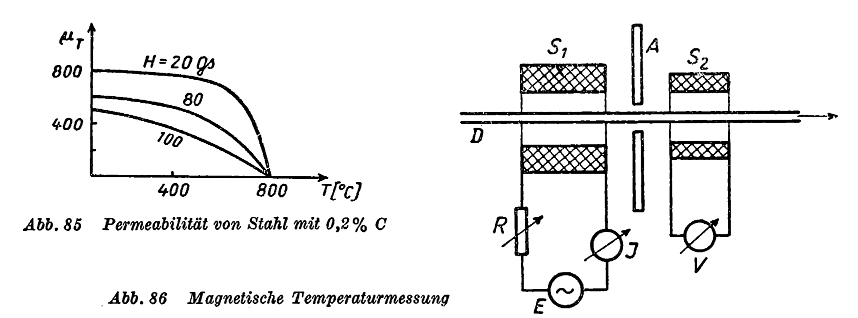


Abb. 85 Permeabilität von Stahl mit 0,2% C

Abb. 86 Magnetische Temperaturmessung

Draht D wird durch die Erregerspule S_1 gezogen, die über den variablen Widerstand R von der Wechselstromquelle E gespeist wird. Zur Kontrolle und zum Einstellen einer bestimmten magnetischen Wechselfeldstärke dient das Amperemeter J. Die Wechselinduktion im Draht wird durch die Probespule S_2 bestimmt und durch das Röhrenvoltmeter V angezeigt. Durch eine magnetische Blende A wird das von S_1 herrührende Streukraftfeld gegenüber S_2 abgeschirmt. Bei einer magnetischen Feldstärke in S_1 von 120 A/cm lassen sich in der Nähe des CURIE-Punktes sehr genaue Temperaturmessungen ausführen.

Dieses Verfahren ist in abgeänderter Form auch für die Messung der Temperatur von Gasturbinenläufern verwendbar, sofern der interessierende Bereich unterhalb des CURIE-Punktes liegt. Durch geeignete Legierungen von Nickel, Kobalt und Chrom läßt sich die CURIE-Temperatur zwischen 370°C (reines Nickel) und 1130°C (reines Kobalt) einstellen.

1.8 Temperaturaufzeichnung und Thermostaten

Für sehr viele physikalische Untersuchungen ist sowohl die laufende *Registrierung* der Temperatur als auch das Aufrechterhalten einer bestimmten, vorgegebenen Temperatur über längere Zeit von großer Bedeutung. In vielen Fällen, wie z.B. bei schnell verlaufenden Vorgängen, stellt die Aufzeichnung überhaupt die einzige Möglichkeit der Temperaturmessung dar. Soll eine bestimmte Temperatur im Meßraum über längere Zeit auf einem bestimmten Wert

gehalten werden, spricht man von *Thermostaten*, bei tiefen Temperaturen auch von *Kryostaten*. Da die letzteren, obwohl sie für die Regelung vielfach dieselben Verfahren benutzen, eng mit der Erzeugung tiefer Temperaturen zusammenhängen, sollen diese ausführlich erst später (§ 6.7) beschrieben werden.

1.81 *Temperaturregistrierung* (*136, 534, 929*)

Die Aufzeichnung des Meßwertes der nichtelektrischen Thermometer, wie Flüssigkeits-, Dampfdruck-, Ausdehnungs- und Gasthermometer, bietet technisch keine unüberwindlichen Schwierigkeiten, da sich die Temperaturanzeige durch Potentiometer oder auf photoelektrischem Wege in entsprechende elektrische Größen umformen läßt. Der Umweg über einen *Meßgrößenwandler* birgt allerdings die Gefahr von Meßfehlern in sich und führt zu komplizierten Meßanordnungen.

Im Gegensatz hierzu ermöglichen die elektrischen Temperaturmeßgeräte in fast allen Anwendungsfällen eine direkte Aufzeichnung mittels handelsüblicher Registriergeräte.

Für die Aufzeichnung der Thermokraft von Thermoelementen eignen sich vor allem die sogenannten *Fallbügelschreiber* (s. Bd. III). Diese enthalten ein empfindliches Spannband-Drehspulmeßsystem, an dem ein elastischer Zeiger befestigt ist. Ein Fallbügel, der in konstanten einstellbaren Zeitabständen von einem Synchronmotor oder Uhrwerk freigegeben wird, drückt den Zeiger über ein Farbband auf den gleichmäßig fortbewegten Registrierstreifen und markiert auf diesem einzelne Meßpunkte, die einen zusammenhängenden Kurvenzug ergeben. Streifenvorschub und Schwingungsdauer des Meßsystems müssen in einem passenden Verhältnis stehen, um Meßfehler zu vermeiden. Beim *Mehrfachpunktschreiber* werden mehrere (bis zu 12) Thermoelemente angeschlossen, die nacheinander durch einen ebenfalls durch den Vorschubmotor betriebenen Meßstellenumschalter an das Meßsystem gelegt werden, wobei gleichzeitig verschiedenfarbige Schreibbänder zwischen Zeiger und Registrierpapier geschaltet werden. Man erhält auf diese Weise in mehreren Farben und zeitlicher Koordinierung die Temperaturkurven mehrerer Meßstellen. Die Punktaufzeichnung erfolgt in Zeitabständen von etwa 10 s und eignet sich vor allem für die Registrierung langsam veränderlicher Temperaturen.

Neuerdings werden direktschreibende Galvanometer verwendet, bei denen die Aufzeichnung optisch auf ein nur für ultraviolett empfindliches Registrierpapier erfolgt. Als Lichtquelle wird eine kleine Quecksilberhochdrucklampe großer Flächenhelligkeit mit punktförmigem Brennfleck benutzt, der unmittelbar über den Galvanometer-Hohlspiegel auf dem Registrierpapier abgebildet wird und eine Strichbreite von 0,2 bis 0,3 mm ermöglicht. Das Papier „entwickelt" sich bei Tageslicht von selbst und vermittelt sofort den Registriervorgang. Mit einem schnellschwingenden Spannband-Galvanometersystem von 0,1 s Schwingungsdauer lassen sich bereits schnellveränderliche Temperaturen aufzeichnen.

Diese Registriergeräte eignen sich gleichermaßen zur Aufzeichnung der Temperatur mit Hilfe von Widerstandsthermometern und Pyrometern. Speziell für Widerstandsthermometer werden Meßsysteme mit einer Kreuzspule hergestellt

(s. § 1.453), bei denen der Registrierbereich durch geeignete Wahl des Vergleichswiderstandes beliebig verschoben werden kann.

Die bisher erwähnten Verfahren der unmittelbaren Registrierung der Thermospannungen bzw. des Brückenstromes beim Widerstandsthermometer versagen, wenn es sich um die Aufzeichnung schnell schwankender oder sehr kleiner Temperaturdifferenzen handelt (*113*). In diesem Fall müssen elektronische Verstärker (s. Bd. III) benutzt werden, die entweder als kompensierte Gleichspannungsverstärker oder in Anlehnung an die in § 1.352 besprochenen Zerhackermethoden als Wechselspannungsverstärker ausgebildet werden. Für sehr schnell veränderliche Temperaturen werden Schleifen- bzw. Elektronenstrahl-Oszillographen mit Vorverstärkern angewandt und in bestimmten Zeitabständen konstante Eichspannungen eingeblendet, um Schwankungen des Nullpunktes oder des Verstärkungsfaktors eliminieren zu können.

1.82 *Selbsttätige und registrierende Kompensatoren* (*585, 719*)

Bereits in § 1.352 ist auf den großen Vorzug der Nullanzeige im Kompensationsverfahren hingewiesen und in § 1.353 an Hand einiger Ausführungsbeispiele gezeigt worden, auf welche Weise eine ***selbsttätige Kompensation*** zu erreichen ist. Dieses für fast alle Temperaturmeßmethoden anwendbare Verfahren benutzt, wie anschaulich aus Abb. 30 hervorgeht, das empfindliche Nullinstrument direkt oder mittelbar als Meßfühler, um automatisch den Kompensator abzugleichen. Zur Registrierung der Temperatur ist zusätzlich nur noch die Einstellung des abgeglichenen Kompensators auf das eigentliche Registrierinstrument zu übertragen.

1.821 Lichtelektrische Kompensation

Die bereits in § 1.353 besprochenen lichtelektrischen Kompensatoren zum selbsttätigen Abgleich kleiner Gleichspannungen beruhen auf Schaltungen entsprechend Abb. 31, bei denen die Eingangsspannung mit einer Elektronenröhre verstärkt wird. Zur Aufzeichnung wird an Stelle des Strommeßgerätes I_a ein gewöhnliches Registriergerät in den Anodenkreis geschaltet. In gleicher Weise ist auch der in Abb. 32 dargestellte Kompensator für die Registrierung geeignet, wenn die Halbleiterphotozelle unmittelbar auf der Achse des Schreibsystems befestigt wird.

Das Beispiel einer automatischen Registrierung der Gesamtstrahlung mit Hilfe zweier Photozellen ist in Abb. 87 schematisch dargestellt (*486*). Eine symmetrische Widerstandsmeßbrücke besteht aus den beiden Ohmschen Widerständen R_1 und R_2 und den Photozellen P_1 und P_2, von denen die erste die Gesamtstrahlung der Fläche F, die andere die Vergleichsstrahlung der Lampe L aufnimmt. Sind infolge der verschiedenen Temperaturen von F und L die hohen Innenwiderstände der Photozellen nicht einander gleich, so entsteht im Meßzweig der Brücke eine dem Verhältnis der Lichtströme proportionale Spannung, die über den Kraftverstärker V den Lampenstrom wieder nachregelt, bis die Brücke ins Gleichgewicht kommt. Der Lampenstrom ist ein Maß für die aus der Gesamtstrahlung ermittelte Temperatur des Strahlers F und wird mit Hilfe des Temperaturschreibers T registriert.

In ähnlicher Weise läßt sich in einer *Quotienten-Röhrenschaltung* mit zwei Photozellen und verschiedenen Farbfiltern die Farbtemperatur messen und registrieren.

Von HUNSINGER und GRÖNEGRESS (*447*) wird ein neues Glühfadenpyrometer beschrieben, das zur vollautomatischen Messung und Regelung der Temperatur geeignet ist. Auf einer Photozelle werden durch eine Lochscheibe der Meßgegenstand und ein Glühfaden abwechselnd abgebildet und die unterschiedliche Strahlungsdichte durch ein phasenempfindliches Nullinstrument gemessen. Auf diese Weise können noch Temperaturschwankungen von 1000° C/s erfaßt werden.

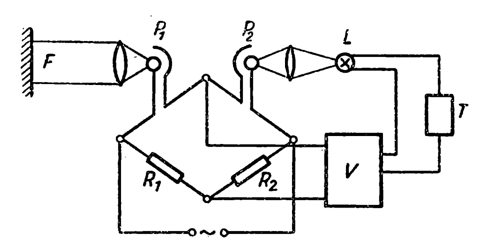


Abb. 87 Photozellenkompensator für die Messung der Gesamtstrahlung

1.822 Selbstabgleichende Kompensatoren und Brücken (*570*)

Wie bereits oben ausgeführt, lassen sich Kompensationsapparate und Meßbrücken zum automatischen Nullabgleich einrichten und die Stellung des Abgleichorgans (Schleifdraht, Abgleichkondensator) auf das Registrierinstrument übertragen. In Abb. 88 ist als Beispiel eine selbsttätige Meßbrücke für ein

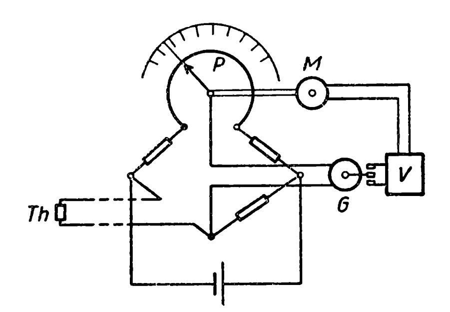


Abb. 88 Selbstabgleichende Meßbrücke

Widerstandsthermometer dargestellt, bei der die Brücke durch ein Schleifdrahtpotentiometer P abgeglichen werden kann. Ist die Brücke nicht abgeglichen, so schließt das als Relais ausgebildete Nullinstrument G einen der beiden Schaltkontakte, wodurch über den Verstärker V der Verstellmotor M eingeschaltet wird. Entsprechend dem Vorzeichen der Brückenspannung wird das Potentiometer durch den Stellmotor verdreht, bis das Nullinstrument G den Kontakt freigibt. An Stelle eines veränderlichen Widerstandes kann auch ein Dreh-

kondensator betätigt werden, wenn ein Brückenzweig aus einem Festkondensator und dem veränderlichen Kondensator besteht und die Brücke mit Tonfrequenzspannung betrieben wird.

Zur Aufzeichnung der Meßwerte kann man die Stellung des Potentiometers selbst auf den Registrierstreifen oder durch einen *Drehwinkelgeber* auf den Temperaturschreiber übertragen.

1.83 *Vereinfachte Theorie der selbsttätigen Temperaturregelung* (*223, 268 1005*)

Es ist bereits zu Beginn dieses Abschnitts darauf hingewiesen worden, daß für sehr viele physikalische Untersuchungen das Aufrechterhalten einer vorgegebenen Temperatur von besonderer Bedeutung ist. Für Temperaturen bei oder in der Nähe der Zimmertemperatur lassen sich kommerzielle Apparate verwenden, sofern die Anforderungen an die Konstanz nicht übermäßig sind. Im allgemeinen, besonders für hohe und tiefe Temperaturen, ist der Physiker gezwungen, Thermostaten und Kryostaten selbst zu entwerfen und zu konstruieren. Aus diesem Grunde werden die Grundzüge der automatischen Temperaturregelung an Hand einfach gewählter Beispiele dargestellt.

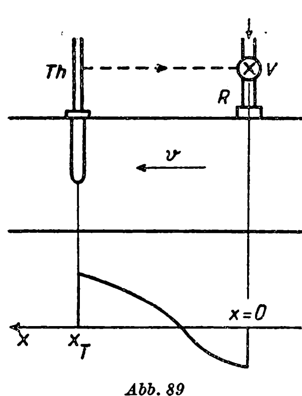


Abb. 89
Zur Theorie der Temperaturregelung

Wir gehen aus von einem *Durchflußthermostaten* (Abb. 89), durch dessen Gefäß z. B. ein Wasserstrom mit konstanter Geschwindigkeit v fließen soll. Durch das Regelventil V wird der Zustrom der aufgeheizten Flüssigkeit durch das Rohr R gesteuert. Im Abstand x_T in Stromrichtung befindet sich das Thermometer *Th*, dessen Anzeige unmittelbar auf das Regelorgan übertragen wird. Es soll zunächst vereinfachend angenommen werden, daß die Anzeige des Thermometers unverzögert erfolgt und im Regelkreis keine Wärmeverluste auftreten. Der Zusammenhang zwischen der Abweichung des Thermometers $d\vartheta$ vom stationären Wert und dem Zufluß des Heizers läßt sich folgendermaßen ermitteln: Stellt man von Hand das Thermometer um $d\vartheta$ höher als den stationären Wert ein, so wird sich der Wärmezustrom um dq vermindern. Wartet man wieder den stationären Zustand ab und gibt nun das Thermometer frei, so wird dieses eine um $d\vartheta'$ niedrigere Temperatur angeben. Das Verhältnis

$$-\frac{d\vartheta'}{d\vartheta} = E \qquad (1/129)$$

bezeichnet man als *Empfindlichkeit* des Reglers. Bedeutet $W = c \cdot G$ (c spezifische Wärme, G die in der Zeiteinheit durchfließende Flüssigkeitsmenge) die Wärmekapazität des Flüssigkeitsstromes, so muß gelten:

$$dq = W \cdot d\vartheta'; \quad q = W(\vartheta - \vartheta_0) \qquad (1/130)\ (1/130\,a)$$

und mit Gleichung (1/129)

$$dq = -\, W \cdot E \cdot d\vartheta\,. \tag{1/131}$$

Durch Vergleich der Gleichungen (1/131) und (1/130a) ergibt sich

$$\frac{dq}{q} = -\frac{E d\vartheta}{\vartheta - \vartheta_0} \tag{1/132}$$

und durch Integration

$$(\vartheta - \vartheta_0)^E = \frac{k}{q}\,. \tag{1/133}$$

Aus der Beziehung (1/132) geht hervor, daß eine Temperaturabweichung vom stationären Wert eine um den Faktor E größere Änderung der Heizung im entgegengesetzten Sinne zur Folge hat.

Unter der Annahme, daß das Thermometer unverzögert arbeitet und keine Wärmeverluste vorhanden sind, werden vom Heizer ausgehend Temperaturwellen mit der Strömungsgeschwindigkeit v durch das Rohr laufen und das Thermometer Th passieren. Bezeichnet man wieder mit ϑ die Abweichung von der stationären Temperatur, so gilt für diese Wellen die Beziehung

$$\vartheta = \vartheta_m \cos 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\Lambda}\right), \tag{1/134}$$

aus der für jede Zeit t und jeden Ort x die Temperatur zu ermitteln ist. Für den Querschnitt $x = 0$ ergibt sich

$$\vartheta_0 = \vartheta_m \cos\left(2\pi \frac{t}{\tau}\right). \tag{1/134a}$$

Die Temperaturamplitude ϑ_T am Thermometer im Abstand x_T vom Heizer ergibt sich entsprechend Gleichung (1/129) mit $-\frac{\vartheta_T}{\vartheta_0} = E$ und $E = 1$ zu

$$\vartheta_T = -\,\vartheta_m \cos\left(2\pi \frac{t}{\tau}\right) = \vartheta_m \cos\left(2\pi \frac{t}{\tau} - \pi\right). \tag{1/135}$$

Setzen wir in Gleichung (1/134) $x = x_T$ ein und vergleichen sie mit Gleichung (1/135), so finden wir für den Phasenwinkel

$$2\pi \frac{x_T}{\Lambda}, \quad \text{und daraus} \quad x_T = \frac{\Lambda}{2}\,. \tag{1/136}$$

Das Thermometer hinkt also, wie in Abb. 89 dargestellt ist, um eine halbe Wellenlänge der Temperatur am Heizer nach. Mit $v = \frac{\Lambda}{\tau} = \frac{2\,x_T}{\tau}$ findet man für die „Schwingungsdauer“ $\tau = \frac{2\,x_T}{v}$.

Ist die Empfindlichkeit $E < 1$, so werden die Amplituden der aufeinanderfolgenden Temperaturschwingungen *gedämpft* sein, d.h.

$$\vartheta = \vartheta_m \, e^{-kx/\Lambda} \cos 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\Lambda}\right). \tag{1/137}$$

Beachtet man Gleichung (1/136), so verhalten sich die Amplituden zweier aufeinanderfolgender Schwingungen wie

$$\frac{\vartheta_m}{\vartheta'_m} = e^{k x_T/\Lambda} = e^{k/2} = E. \tag{1/138}$$

Die Größe $k = 2 \ln E$ bezeichnet man als *logarithmisches Dekrement.*

In einem zweiten Beispiel soll der *Temperaturregler mit Dämpfung*, der schematisch in Abb. 90 dargestellt ist, behandelt werden. Das Thermometer *Th* soll einen Druckwandler enthalten, der entsprechend der Beziehung

$$-E\,\vartheta_T = p \tag{1/139}$$

eine Abweichung p vom stationären Druck erzeugen soll. Diese Druckdifferenz gelangt über die Rohrleitung vom Strömungswiderstand R zu einem Luftbehälter vom Volumen V, dessen Druck ein Maß für den Wärmezustrom q des Heizers sein soll. Das durch den Widerstand R fließende Gasvolumen Q je Zeiteinheit wird dann

$$Q = \frac{p}{R}. \tag{1/140}$$

Die durch den Heizer an das Bad abgeführte Wärmemenge wird damit

$$\frac{dq}{dt} = \frac{Q}{V} = -\frac{E\vartheta}{RV}\,T = -\frac{E\,\vartheta'_m}{RV} \cos 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x_T}{\Lambda}\right).$$

Daraus ergibt sich durch Integration

$$\begin{aligned} q &= -\int \frac{E\vartheta_T}{RV}\,dt = -\frac{E\,\tau\,\vartheta'_m}{2\pi k V} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x_T}{\Lambda}\right) \\ &= \frac{E\,\tau\,\vartheta'_m}{2\pi R V} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x_T}{\Lambda}\right) + \frac{\pi}{2}\right] \\ &= W\vartheta_0 = W\vartheta_m \cos \left(\frac{2\pi t}{\tau}\right). \end{aligned} \tag{1/141}$$

Die Phasendifferenz beträgt in diesem Falle nur $\frac{\pi}{2}$ und damit $x_T = \frac{\Lambda}{4}$. Das Verhältnis der Amplituden bei $x = 0$ und $x = x_T$ ergibt sich zu

$$\frac{\vartheta_m}{\vartheta'_m} = \frac{E\,\tau}{2\pi W R V}. \tag{1/142}$$

Man erhält also wie in Gleichung (1/137) eine gedämpfte Schwingung, jedoch mit dem Dämpfungsfaktor

$$e^{-kx/\Lambda} = e^{-k/4} = \frac{E\,\tau}{2\,\pi\,W\,R\,V} \tag{1/143}$$

Die Schwingungdauer $\tau = \frac{4\,x_T}{v}$ entspricht der vierfachen Laufzeit zwischen Heizer und Thermometer und ist von der Empfindlichkeit E, der Luftdrossel R oder dem Tankvolumen V unabhängig. Es ist von besonderer Bedeutung, daß durch die Einführung der Dämpfung die Anwendung einer sehr hohen Empfindlichkeit E möglich ist und durch geeignete Wahl von V und R trotzdem

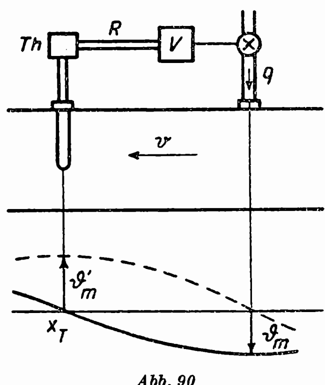


Abb. 90
Regler mit Dämpfung

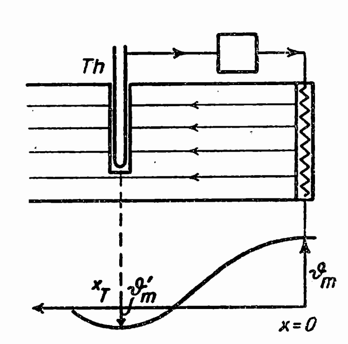


Abb. 91
Direkte Regelung mit Temperaturdämpfung

sehr schnell abklingende Regelschwingungen zu erreichen sind. Solche Regler lassen sich nicht nur pneumatisch, sondern auf verschiedene Weise, z.B. elektrisch durch Widerstand und Kapazität, verwirklichen.

Von speziellem Interesse, vor allem bei *Metallthermostaten*, ist der in Abb. 91 gezeigte Fall, daß die Ausbreitung der Temperaturwellen nicht durch ein strömendes Medium, sondern durch Wärmeleitung in Festkörpern erfolgt. Es soll der mathematisch einfachste Fall der eindimensionalen Wärmeströmung behandelt werden. Das im Abstand x_T von der Oberfläche $x = 0$ befindliche Thermometer soll die an der Oberfläche liegende Heizung derart beeinflussen, daß ungedämpfte Schwingungen auftreten, die eine einfache periodische Funktion der Zeit sind. Wir erhalten für die zeitliche und örtliche Änderung der Temperatur die bekannte Beziehung

$$\vartheta = \vartheta_m\, e^{-x\sqrt{\pi/\lambda\tau}} \cos\left(\frac{2\,\pi\,t}{\tau} - x\sqrt{\frac{\pi}{\lambda\tau}}\right), \tag{1/144}$$

wobei λ die thermische Leitfähigkeit bedeutet. Durch Vergleich der Gleichungen (1/144) und (1/134) findet man für

$$x_T = \frac{\Lambda}{2} = \sqrt{\pi\,\lambda\,\tau}\,. \tag{1/145}$$

Die Temperaturamplitude ϑ_m für $x = 0$ ergibt am Thermometer $\left(x_T = \frac{\Lambda}{2}\right)$

$$\vartheta_m' = \vartheta_m \, e^{-\Lambda/2 \sqrt{\pi/\lambda\tau}} = \vartheta_m \, e^{-\pi}, \tag{1/144a}$$

d. h., die Temperaturwelle ist am Thermometer auf den $\frac{1}{e^\pi}$ ten Teil abgeklungen. Um ungedämpfte Schwingungen aufrechtzuerhalten, muß demnach die Empfindlichkeit E den Wert 23,1 besitzen. Wegen der Wärmekapazität des Heizers sind jedoch praktisch Empfindlichkeiten von mehr als 100 notwendig. Die Zeitkonstante τ, die sich aus der Gleichung (1/145) zu $\frac{x_T^2}{\pi\lambda}$ berechnet, erhält mit $x_T = 1$ cm für gut wärmeleitende Metalle wie Kupfer oder Aluminium Werte von der Größenordnung 10^{-1} s.

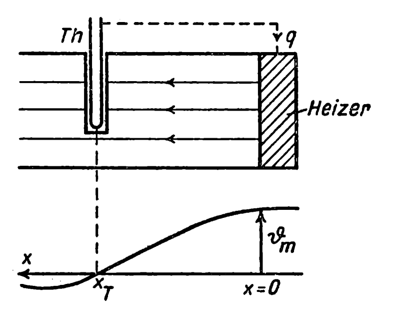


Abb. 92 Temperaturregelung mit Dämpfung

Es soll nun die Vereinfachung, daß das Heizelement trägheitslos dem Reglerorgan folgt, fallen gelassen und dem Heizer mit der Masse M die Wärmekapazität $c \cdot M$ zugeschrieben werden. Die Regelanordnung entspricht nunmehr dem in Abb. 92 dargestellten Modell, wobei wiederum eine eindimensionale Wärmeströmung im Festkörper angenommen wird. Die Ausbreitung der Temperatur wird durch Gleichung (1/144) beschrieben, woraus sich für $x = 0$ die Temperatur zu

$$\vartheta_0 = \vartheta_m \cos \frac{2\pi t}{\tau}$$

ergibt. Die Phasenbeziehung zwischen der Oberflächentemperatur ϑ_0 und der geregelten Wärmezufuhr q ergibt sich aus

$$\frac{d\vartheta_0}{dt} = \frac{q}{cM} = -\frac{2\pi\vartheta_m}{\tau} \sin \frac{2\pi t}{\tau} \tag{1/146}$$

$$= \frac{2\pi\vartheta_m}{\tau} \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau} + \frac{\pi}{2}\right).$$

Hat die Oberflächentemperatur ϑ_0 gerade ihren Maximalwert erreicht, so geht q, das vorher positiv war, durch Null, eilt also der Temperatur ϑ_T des Thermometers um eine halbe Wellenlänge voraus. Der Phasenunterschied zwischen ϑ_0 und ϑ_T dagegen beträgt nur ein Viertel der Wellenlänge. Analog zu Gleichung (1/144 a) finden wir für den vorliegenden Fall

$$\vartheta'_m = \vartheta_m \, e^{-\Delta/4 \sqrt{\pi/\lambda\tau}} = \vartheta_m \, e^{-\pi/2} = \frac{\vartheta_m}{4{,}8}, \tag{1/147}$$

d. h., die Temperaturwelle wird in einer Tiefe x_T von der Oberfläche unabhängig von der Empfindlichkeit des Reglers und den Stoffeigenschaften des Mediums auf $\frac{1}{4{,}8}$ des Anfangswertes geschwächt.

Entsprechend der Funktion des Reglers wird bei der Abweichung ϑ_T von der *Solltemperatur* die Wärmezufuhr um $-q$ geändert, so daß

$$E\vartheta_T = -k_1 q \quad \text{und} \quad \text{entsprechend} \quad E\vartheta'_m = -k_1 q_m \tag{1/148}$$

gilt, wobei q_m die Maximalamplitude der periodischen Wärmezufuhr und k_1 eine Konstante ist. Aus Gleichung (1/146) ergibt sich

$$q = \frac{2\pi c M \vartheta_m}{\tau} \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau} + \frac{\pi}{2}\right) \tag{1/149}$$

und

$$q_m = \frac{2\pi c M \vartheta_m}{\tau}. \tag{1/150}$$

Setzt man aus Gleichung (1/148) den Wert für q_m ein, so erhält man bei Berücksichtigung von Gleichung (1/147)

$$\frac{E\vartheta'_m}{k_1} = 9{,}6 \, \frac{\pi c M \vartheta'_m}{\tau}$$

und schließlich mit Gleichung (1/145) die Empfindlichkeit zu

$$E = \frac{k_1 \pi^2 c M}{x_T^2} \cdot 9{,}6 \,. \tag{1/151}$$

Diese Beziehungen zeigen, daß eine Temperaturwelle beim Durchgang durch ein Thermometerschutzrohr um etwa 80% geschwächt werden kann und dabei die Temperaturänderung an der Oberfläche des Rohres fünfmal größer als die gemessene Temperaturschwankung wird.

Diese theoretischen Überlegungen liefern wichtige Hinweise für die Konstruktion und den Entwurf von Thermostaten und Kryostaten, ohne zunächst auf die Dynamik des Regelungsvorganges einzugehen. An einen Thermostaten sind demnach folgende Forderungen zu stellen: 1. kurze Einschwingzeit des Regelorgans, 2. schnelle Einstellung auf den Regelwert und 3. große Genauigkeit der Temperatureinstellung.

Die erste Forderung bezieht sich auf die Festlegung der Schwingungsdauer τ in Zusammenhang mit den Betriebsgrößen und den Stoffwerten des Thermostaten. Nach den Gleichungen (1/136) bzw. (1/145) wird die Eigenschwingungsdauer des Regelvorgangs um so kleiner, je geringer der Abstand zwischen Meßfühler (Thermometer) und Heizquelle und je größer die Strömungsgeschwindigkeit der Thermostatenflüssigkeit gewählt wird. Beim Metallthermostaten ist $\tau \sim x_T^2$ und der Wärmeleitfähigkeit des Mediums umgekehrt proportional. Die als zweite Bedingung geforderte schnelle, d. h. stark gedämpfte Einstellung auf den Regelwert betrifft das Dekrement der Temperaturwellen, das von der Bauart des Thermostaten und den Betriebsbedingungen abhängt und aus den Beziehungen (1/142), (1/144 a) und (1/147) zu entnehmen ist. Schließlich spielt noch die erreichbare Temperaturkonstanz eine wesentliche Rolle; diese hängt von der Anzeigegenauigkeit des Meßfühlers, der evtl. erforderlichen Verstärkung und der Dämpfung der Temperaturwellen ab, wobei die zwischen der Empfindlichkeit E und der Schwingungsdauer τ bestehenden Beziehungen (1/142), (1/143) und (1/151) zu beachten sind.

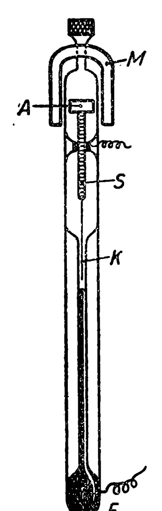


Abb. 93 Kontakt-Thermometer

1.84 *Temperaturfühler und -regler* (*444*)

Die vorgegebene konstante Temperatur des Thermostaten wird durch einen ***Meßfühler*** aufrechterhalten, der grundsätzlich aus einem beliebigen Thermometer bestehen kann.

Bei den meisten Thermostaten wird als Temperaturfühler das *Kontaktthermometer* in der Form von Flüssigkeits- oder Ausdehnungsthermometern verwendet. Das *Quecksilberkontaktthermometer* (Abb. 93) enthält eine eingeschmolzene Platindrahtspitze K, die bei Berühren der Quecksilberkuppe in der Kapillaren den elektrischen Stromkreis zwischen einer zweiten Einschmelzung E am Quecksilbergefäß schließt. Um die Temperatur, bei der der elektrische Kontakt erfolgen soll, verändern zu können, läßt sich der Kontaktdraht in der Kapillaren mit Hilfe einer leichtgängigen Spindel S verschieben. Die Spindel ist zu diesem Zweck mit einem kleinen Eisenanker A versehen, der von außen durch einen drehbaren Hufeisenmagneten M verstellt werden kann.

Die mit solchen Thermometern ausgerüsteten Thermostaten besitzen gewöhnlich eine Temperaturkonstanz von $\pm$ 0, 01° C. Diese läßt sich erheblich verbessern, wenn der Kontakt am Quecksilbermeniskus regelmäßig unterbrochen wird, was sich z. B. durch eine mechanische Kopplung mit dem Rührwerk erreichen läßt.

Das von HAUGHTON (*376*) angegebene *Kontaktgasthermometer* besteht aus einem Gasthermometer, dessen Druck durch ein Quecksilberkontaktmanometer gemessen wird. Durch Veränderung des Fülldruckes läßt sich die einzuregelnde Temperatur beliebig einstellen.

Für eine gröbere Regelung wird vielfach das in § 1.26 beschriebene *Metallausdehnungsthermometer* (s. Abb. 16) benutzt, das bis zu 600° C verwendet werden kann und auf $\pm$ 0,5° C genau regelt.

Mit Hilfe dieser Kontaktthermometer lassen sich nur relativ geringe elektrische Leistungen direkt schalten. Im allgemeinen wird durch sie ein *Quecksilberkipprelais* betätigt, durch das ein Teil des Heizstromes des Thermostaten ein- oder ausgeschaltet wird.

Alle elektrischen Temperaturmeßgeräte lassen sich durch Einbau von Schaltkontakten in das Anzeigegerät als Kontaktthermometer ausbilden. Eine wesentlich größere Einstell- bzw. Schaltempfindlichkeit wird erzielt, wenn der Instrumentenausschlag mit Hilfe eines Drehspiegels auf zwei Photozellen abgebildet und durch diese die elektrische Heizung über Thyratrons betätigt wird.

Durch die hier aufgezählten direkten und indirekten Kontaktthermometer wird ein Teil der dem Thermostaten zugeführten Heizenergie zu- oder abgeschaltet. Die Genauigkeit der Temperatureinstellung wird um so größer sein,

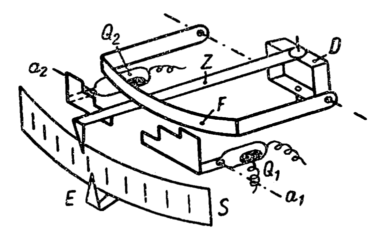


Abb. 94 Fallbügelregler

je geringer die dem Kontaktabstand entsprechende Temperaturdifferenz ist. Diese Art von Regelung weist den großen Nachteil auf, daß die dem Thermostaten zugeführte Leistung unabhängig von der Differenz zwischen Soll- und Ist-Temperatur ist und sich bei großen Gleichgewichtsstörungen nur langsam die Sollwerttemperatur einstellt. Die in § 1.83 behandelte Theorie der *stetigen Regelung* beruht auf einer der Abweichung vom Sollwert proportionalen Änderung des Energiezustroms; ihre experimentelle Verwirklichung wird in § 1.85 dargestellt.

Eine Zwischenstellung nimmt der *Fallbügelregler* ein, der besonders in technischen Regelanlagen weite Anwendung findet und sich für alle elektrischen Thermometer eignet. Der Regler besteht, wie in Abb. 94 vereinfacht dargestellt ist, aus dem Meßsystem D (Drehspulwerk bei thermoelektrischer Temperaturmessung, Kreuzspulmeßwerk beim Widerstandsthermometer) mit dem elastischen Zeiger Z, der über der Skala S schwingt. Mit Hilfe des Fallbügels F wird der Zeigerarm periodisch in gleichen Zeitabständen durch einen kleinen Synchronmotor niedergedrückt. Unterhalb des Zeigerarmes sind an kurzen Hebeln zwei stufenförmig ausgebildete Kontaktscheiben A_1 und A_2 mit den Quecksilberschaltröhren Q_1 und Q_2 angebracht, die kippbar um die Achsen a_1 und a_2 gelagert sind. Beim Niederdrücken des Fallbügels wird je nach Stellung des Zeigers einer der beiden Kontakthebel gekippt und über das Schaltrelais ein Stromkreis geschlossen. Die Schaltzeit hängt von der relativen Lage von Zeiger und Kontaktscheibe ab und wird stufenweise größer, je mehr die Zeigerstellung von der Mittelstellung zwischen A_1 und A_2 abweicht. Beide Kontaktscheiben sind gemeinsam einstellbar (Sollwerteinsteller E), können jedoch auch einzeln

verstellt werden. Durch die beiden Schaltkontakte Q_1 und Q_2 wird entweder unmittelbar die Wärmezufuhr zum Thermostaten gesteuert oder ein *Stellmotor* in beiden Drehrichtungen eingeschaltet, der z. B. einen Vorschaltwiderstand im Heizkreis verstellt. Die hierdurch hervorgerufene Widerstandsänderung wird um so größer werden, je länger die Kontaktgabe erfolgt, d.h. je größer die Abweichung vom Sollwert ist. Durch geeignete Wahl der Schaltzeit des Fallbügels und der Verstellgeschwindigkeit des Motors läßt sich das dynamische Verhalten des Reglers der thermischen Trägheit des Thermostaten weitgehend anpassen.

1.85 *Thermostaten*

Ein Thermostat besteht aus einem Flüssigkeitsbad, das in Einzelfällen durch einen Metallblock ersetzt werden kann, einem wärmeisolierenden Gefäß und der Temperaturregeleinrichtung.

1.851 Badflüssigkeiten

Als Badflüssigkeiten kommen Substanzen in Frage, die in dem interessierenden Temperaturbereich große thermische Leitfähigkeit und geringe Viskosität besitzen, um guten Wärmeübergang und Durchmischung zu gewährleisten.

Oberhalb von 0° C kommen außer Wasser *Azeton* (56° C), *Anilin* (184° C), *Naphthalin* (218° C), *Benzophenon* (306° C) und *Schwefel* (445° C) in Frage. Als nichtsiedende Badflüssigkeiten werden bis 40° C *Petroleum* und *Paraffinöl*, bis 250° C *Palmin* und bis 350° C schwere Öle verwendet, wobei zu beachten ist, daß bei höheren Temperaturen die leicht flüchtigen Bestandteile der Öle herausdampfen und damit die Viskosität zunimmt. Bis 250° C wird eine Mischung von 25% *Diphenyl* und 75% *Diphenyloxyd* empfohlen, die bei höherem Druck bis 400° C benutzt werden kann. Zwischen 220 und 630° C eignet sich das Eutektikum von *Natron-* und *Kalisalpeter*, wobei allerdings die Heizvorrichtung wegen des elektrischen Leitvermögens von Salpeter isoliert werden muß, sofern man nicht direkt durch plattenförmige Elektroden heizt. Für noch höhere Temperaturen von 600 bis 1400° C wird eine Mischung von *Chlorbarium* mit *Chlornatrium* im Verhältnis 7 : 2 in einem Gefäß aus dickwandiger Schamotte benutzt.

1.852 Rührvorrichtung

Um eine möglichst gleichmäßige Badtemperatur zu erzielen und größere Temperaturunterschiede zu vermeiden, wird durch ein Rührwerk die Flüssigkeit in ständigem Umlauf gehalten. Je größer die Umwälzgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist, um so größer wird die Wärmeübergangszahl am Heizer und um so geringer die Schwingungsdauer der Temperaturwellen für die automatische Regelung. Besonders bewähren sich *Turbinenrührer*, die mit senkrechter Welle in einem zylindrischen Rohr montiert sind und durch Öffnungen in der Bodenplatte die Flüssigkeit ansaugen und nach oben drücken.

Beim HÖPPLER-Thermostaten wird in einem Wasserbehälter die Temperatur automatisch durch Kontaktthermometer, elektrische Heizung und Rührwerk

auf den gewünschten Wert mit einer Genauigkeit von etwa 0,01° C gehalten. Durch eine Flüssigkeitspumpe wird aus diesem Gefäß entweder direkt oder über einen Wärmeaustauscher die Flüssigkeit durch eine Schlauchleitung in den zu temperierenden Raum gefördert.

Von MOSER und ZMACZYNSKI (*676*) wird ein Thermostateneinsatz beschrieben, bei dem Turbinenrührer, elektrische Heizvorrichtung und Quecksilberkontaktthermometer in einem zylindrischen Rohr untergebracht sind. Durch die Erschütterung des Rührers wird der Kontakt im Thermometer dauernd unterbrochen und gewährleistet eine sehr gute Temperaturregelung auf etwa ± 0,001° C.

1.853 Präzisionsthermostaten für normale Temperaturen

Für sehr große Temperaturkonstanz zwischen 0 und 100° C wurde von FINOGENOW (*275*) ein sehr einfacher Doppelthermostat angegeben, der schematisch in Abb. 95 dargestellt ist.

Im Thermostatengefäß A, das thermisch gut isoliert ist, befinden sich die zwei plattenförmigen Heizelemente H_1 und H_2, ein Motorrührer R_1 und das

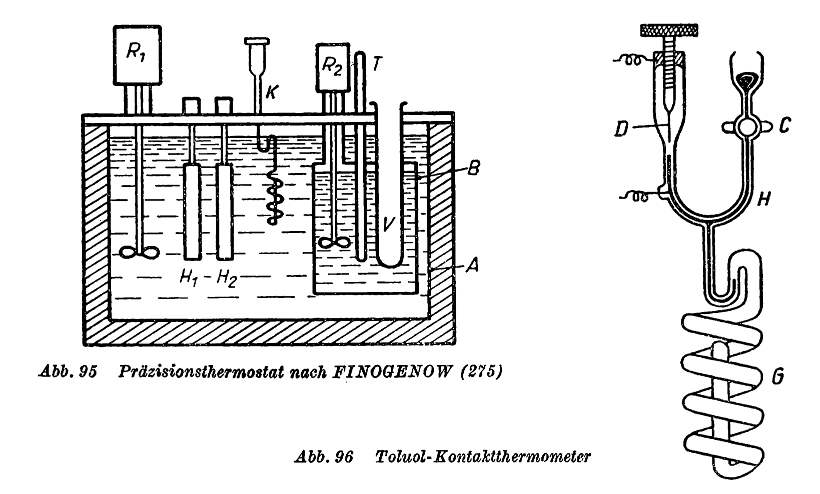


Abb. 95 Präzisionsthermostat nach FINOGENOW (275)

Abb. 96 Toluol-Kontaktthermometer

Kontaktthermometer K. In diesem Wassergefäß ist der eigentliche Thermostat B von etwa 3 l Inhalt aus Kupfer untergebracht, der außer dem Versuchsgefäß V und dem Rührer R_2 zur genauen Temperaturkontrolle ein BECKMANN-Thermometer T enthält. Das in Abb. 96 gezeigte *Kontaktthermometer* besteht aus dem wendelförmig gebogenen, mit *Toluol* gefüllten Glasrohr G, an das oben eine U-förmig gebogene Glaskapillare H angesetzt ist. Diese wird durch den Glashahn C mit Quecksilber gefüllt und ist im zweiten Schenkel mit einem mikrometrisch verstellbaren Platinkontakt D versehen. Zur gröberen Einstellung der Temperatur wird durch den Hahn C der Quecksilberspiegel an der Kontaktstelle verändert. Der Strom im ersten Heizer (200 W) wird so eingestellt, daß die Heizleistung nicht ganz ausreicht, um die geforderte Tempe-

ratur aufrechtzuerhalten. Der andere Heizer wird durch das Kontaktthermometer über ein Relais betätigt, wobei die Heizleistung so eingestellt wird, daß Ein- und Ausschaltzeit etwa gleich lang werden. Die Temperatur des äußeren Gefäßes pendelt um $\pm$ 0,01°, während im inneren Thermostatengefäß die Abweichungen von der eingestellten Temperatur nicht größer als $\pm$ 0,0005° C werden.

Die Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur in einem großen Wasserbad von 500 l mit Hilfe einer Widerstandsthermometerbrücke wird von HUTCHINSON, PULSFORD und WHITE (*449*) beschrieben. Die Regelungsapparatur ist schematisch in Abb. 97 dargestellt. Der aus Messing bestehende Wassertank *A* befindet sich in einem kleinen Raum, dessen Temperatur auf $\pm$ 0,05° C

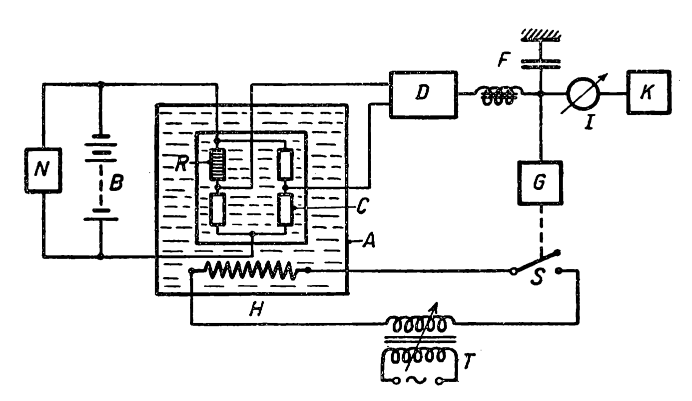


Abb. 97 Großer Wasserthermostat

konstant gehalten wird. Die symmetrische Widerstandsbrücke ist in einem mit Paraffinöl gefüllten Behälter *C* von 0,5 l Inhalt untergebracht und besteht aus drei Manganinwiderständen und dem Kupferwiderstandsthermometer *R* von 2000 Ohm. Die Brücke wird von einem stabilisierten Netzanschlußgerät *N* mit Pufferbatterie *B* von 80 V Spannung gespeist. Bei einem Temperaturkoeffizienten $\alpha = 43 \cdot 10^{-4}/°\mathrm{C}$ ergibt sich für den vorliegenden Fall eine Störspannung von $\delta V = V \frac{\delta R}{4R} = 86\,\mu\mathrm{V}$ für $\delta T = 10^{-3}$ °C. Diese Spannung wird in einem magnetischen Gleichspannungsverstärker *D* um den Faktor 10^5 verstärkt, dem ein Filter *F* ($C = 8\,\mu\mathrm{F}$, $L = 100$ H) nachgeschaltet ist. Durch diese Ausgangspannung wird mit Hilfe des Thyratronverstärkers *G*, der bereits bei einer Temperaturabweichung von 10^{-4} °C das Schaltrelais *S* betätigt, der Heizer *H* ein- bzw. ausgeschaltet, wobei die Heizleistung von etwa 30 W durch einen Regeltransformator *T* passend eingestellt werden kann. Besonderes Augenmerk ist auf die Konstanz aller Spannungen und Regelkreiselemente gelegt. Die verstärkte Brückendiagonalspannung wird in einem Kontrollinstrument *I* angezeigt und durch den Schreiber *K* aufgezeichnet. Die Regelgenauigkeit dieses Thermostaten beträgt $\pm 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ °C; selbst in einem Zeitraum von 14 Tagen treten keine größeren Abweichungen als $\pm 10^{-3}$ °C auf. Inner-

halb des Wassertanks, der von vier Turbinenrührwerken in Bewegung gehalten wird, treten Temperaturdifferenzen von maximal $\pm 10^{-3}$ °C auf.

In Abb. 98 ist ein besonders einfacher Thermostat dargestellt, dessen Widerstandsmeßbrücke mit Wechselstrom betrieben wird. Die vom Transformator T gespeiste symmetrische Brücke enthält das Widerstandsthermometer R_T und den veränderlichen Widerstand R_x, mit dem die konstant zu haltende Tempe-

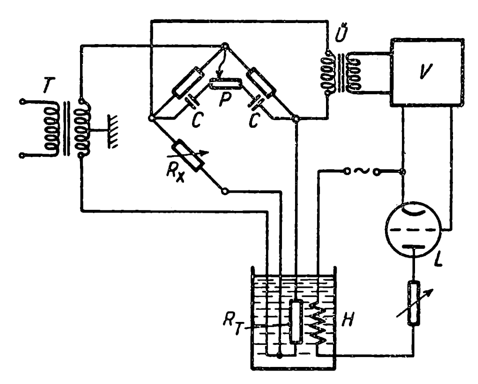


Abb. 98 Thermostat mit Wechselstrombrücke

ratur eingestellt wird. Zur Kompensation der Blindströme sind den Festwiderständen zwei Kondensatoren C und ein hochohmiges Potentiometer P parallelgeschaltet. Die durch den Wechselspannungsverstärker V verstärkte Brückenspannung wird über ein Filter an das Gitter des Endverstärkers L gelegt, der unmittelbar den Strom des Heizers H steuert. Mit Hilfe dieser Schaltung läßt sich die Temperatur eines Ölbades auf $\pm$ 0,03° C konstant halten.

Eine wesentlich höhere Regelgenauigkeit der Thermostaten läßt sich mit *Thermistoren* erzielen, deren Temperaturkoeffizient den der gewöhnlichen Widerstandsthermometer um mehrere Größenordnungen übertrifft.

Weitere Anwendungen elektronisch gesteuerter Thermostaten und Schaltrelais sind von verschiedenen Forschern (*767, 774, 903, 941*) beschrieben worden.

1.854 Thermostaten für höhere Temperaturen

Für die Konstruktion von Thermostaten bei höheren Temperaturen gelten ähnliche Gesichtspunkte wie die im vorigen Paragraphen erörterten. Der wesentliche Unterschied gegenüber den Flüssigkeitsthermostaten besteht jedoch darin, daß an Stelle der durch das Rührwerk erzwungenen Konvektion die Einstellung des Strahlungsgleichgewichts des Hohlraumstrahlers tritt, da die Gaskonvektion gegenüber dieser in den Hintergrund tritt und in Vakuumöfen vollkommen fortfällt. Zur Regelung werden bei diesen Thermostaten Brückenmethoden, vor allem bei kleinen Leistungen, bevorzugt verwendet, wobei der Widerstand des Heizelementes selbst zur Temperaturmessung benutzt wird.

Die in solchen Thermostaten zu verwirklichenden Möglichkeiten wurden zusammenfassend von ROBERTS (*779*) dargestellt. Der einfachste Fall, der in

Abb. 99 schematisch gezeigt ist, stellt eine Gleichspannungsbrücke dar, die abgeglichen ist, wenn die gewünschte Temperatur erreicht wird. Ein Brückenzweig besteht aus der Heizwicklung R_H, die gleichzeitig als Widerstandsthermometer dient, und dem Festwiderstand R_1; der andere Zweig setzt sich aus dem Festwiderstand R_2 und dem auf die gewünschte Temperatur einzustellenden Widerstand R_x zusammen. Als Brückeninstrument dient ein Kontaktgalvanometer G das auch indirekt über eine photoelektrische Verstärkereinrichtung arbeiten kann und bei einer bestimmten Abweichung vom Brückengleichgewicht das Relais S betätigt. Durch dieses Relais wird der im Heizkreis liegende Vorwiderstand R kurzgeschlossen und damit der Brückenstrom vergrößert. Mit Hilfe des regelbaren Widerstandes R_3 wird die Ofentemperatur von Hand so eingestellt, daß sie etwas unterhalb der gewünschten Temperatur liegt. Entsprechend der Größe und thermischen Isolation des Thermostaten wird R in mehr oder weniger kurzen Zeitabständen kurzgeschlossen und läßt die Temperatur in den Heizwindungen um einen Gleichgewichtswert pendeln. Im Ofeninnern sind diese periodischen Temperaturänderungen gewöhnlich wesentlich geringer. Ein Nachteil dieser einfachen Anordnung liegt in den Störungen an den Galvanometerkontakten, die sich durch einen nachgeschalteten Verstärker vermeiden lassen.

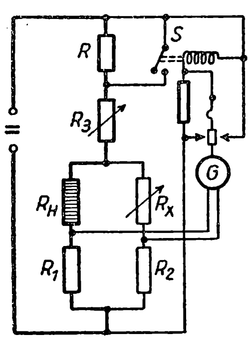


Abb. 99 Ofenregelung mit WHEATSTONE-Brücke

Eine wesentliche Verbesserung der Regelgenauigkeit und vor allem der Betriebssicherheit läßt sich erreichen, wenn der Regelkreis von Wechselspannung gespeist wird und das Kontaktgalvanometer durch einen Röhrenverstärker ersetzt wird, der entweder direkt oder über einen magnetischen Verstärker (s. Bd. III) den Heizkreis regelt.

Für das Brückengleichgewicht gilt die bekannte Beziehung

$$\frac{R_H}{R_1} = \frac{R_x}{R_2}.$$

Hat sich durch eine etwas höhere Temperatur der Widerstand R_H um ΔR vergrößert, so tritt im Diagonalzweig der Brücke die Spannung

$$E = -\frac{R_1 \Delta R}{R_1 + R_H} i_H$$

auf, wenn i_H der durch die Heizwicklung fließende Strom ist.

Beim Betrieb mit Wechselstrom treten neben den Ohmschen Widerständen die Reaktanzen X_H, X_1, X_x und X_2 auf, die außer der gleichphasigen Komponente E eine um 90° phasenverschobene Spannungskomponente erzeugen, die beim Nulldurchgang von E annähernd konstant bleibt.

Besonders verbreitet sind Thermostatenschaltungen, bei denen als Schalter ein *Thyratron* verwendet wird, das durch eine in der Phase veränderliche Gitter-

spannung gezündet wird. In Abb. 100 ist das Prinzipschaltbild einer solchen Regelanordnung wiedergegeben. Um am Diagonalzweig der Brücke bereits verhältnismäßig große Spannungen im Nichtgleichgewicht zu erhalten, werden die Widerstände R_x und R_2 im Nebenzweig sehr viel größer als R_H bzw. R_1 gewählt. In Serie mit dem Einstellwiderstand R_3 liegt eine veränderliche Gegeninduktivität M zur Einstellung des Phasenabgleichgewichts. Die Brückenspannung wird dem Verstärker V zugeführt, dessen Ausgangsspannung zur Zündung des Thyratrons T dient, das an einer Gleichspannungsquelle liegt. Der Anodenkreis des Thyratrons enthält die Sekundärwicklung des Transformators $Ü$ (1 : 40); die Primärwicklung des Transformators liegt parallel zum

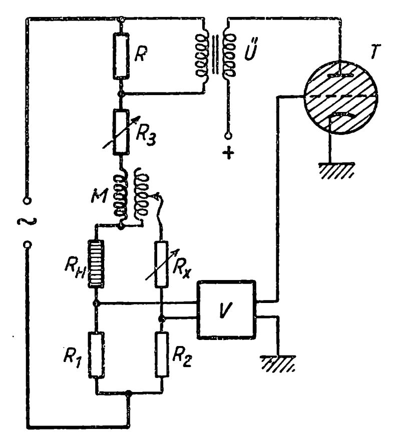


Abb. 100 Thermostat mit Brückenschaltung und Thyratronregler

Vorschaltwiderstand R. Bezeichnet man die Induktanz der Heizwicklung mit L_H und ist ω die Kreisfrequenz der Wechselspannung, so ergibt sich zwischen dem Eingang des Verstärkers V und der Brückenspannung ein Phasenwinkel

$$\varphi = \frac{\omega(L_H - M)}{\Delta R}.$$

Ist der Phasenwinkel $\varphi = 0$, so daß im Thyratron kein Strom fließt, wirkt der Transformator $Ü$ unbelastet, d.h., er stellt einen relativ hohen Nebenschlußwiderstand für R dar. Wird für $\varphi \neq 0$ die Röhre während eines Teiles der Periode gezündet, so wird die Sekundärspannung von $Ü$ durch die Zündspannung des Thyratrons (15—20 V) begrenzt und die Primärspannung auf $^1/_{40}$ dieses Wertes herabgesetzt. In diesem Fall sinkt für das Zündintervall der Röhre der Spannungsabfall an R und vergrößert sich die Spannung am Ofen. Durch geeignete Einstellung von M läßt sich eine optimale Regelung des Gesamtkreises erzielen. Die Temperaturkonstanz, die mit Hilfe dieser Schaltung erreicht wird, beträgt etwa 0,1° C bei Ofentemperaturen um 800° C.

Ein weiteres Beispiel stellt der von McKeown (*622*) konstruierte *Präzisionsmikrothermostat* dar, der in Verbindung mit einem Röntgenspektrometer ge-

braucht wird. Das Öfchen mit einem Durchmesser von nur 2 cm und einer Länge von 4 cm, besteht aus keramischer Masse, in die bifilar der Platinheizdraht eingebettet wird. Der Ofen wird bei 1250° C gebrannt und mit einem zunderfesten Stahlmantel umgeben. Der Regelstromkreis ist vereinfacht in Abb. 101 dargestellt. Der Widerstand R_H des Ofens stellt einen Arm der WHEATSTONE-Brücke dar, die über ein Thyratron *Th* aus dem Wechselstromnetz betrieben wird. Der Widerstand R_1, durch den der volle Heizstrom fließt, besteht aus einem Konstantanwiderstand, der ausreichend dimensioniert und luftgekühlt ist, um Widerstandsänderungen zu vermeiden. Der zweite Brückenzweig wird durch den Normalwiderstand R_2 und den Kurbelwiderstand R_x gebildet, mit dem die gewünschte Temperatur eingestellt werden kann. Als Brückeninstrument dient das Galvanometer *G*, das im Nebenschluß angeschlossen ist. Der von einem Lämpchen *L* im Heizkreis des Verstärkers ausgehende

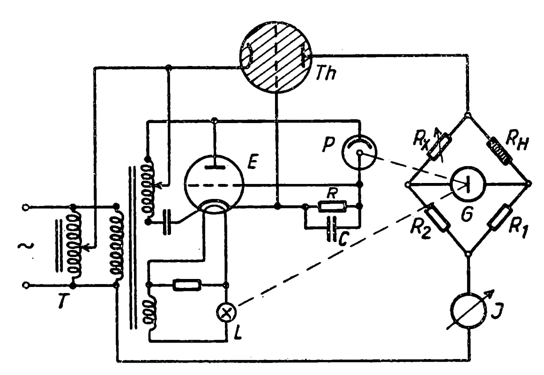


Abb. 101 Präzisionsthermostat für hohe Temperaturen

Lichtstrahl wird vom Galvanometerspiegel reflektiert und fällt auf die Photozelle *P*, durch die während einer Halbperiode Strom fließt. Dadurch wird der Gitterwiderstand *RC* der Verstärkerröhre *E* und das Gitter negativ aufgeladen und eine variable Phasenverschiebung erzeugt, durch die die Zündung des Thyratrons *Th* gesteuert wird. Ein besonderer Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß beim Durchbrennen der Heizwicklung, der Beleuchtungslampe oder der Kathoden der Röhren der Stromkreis sofort abgeschaltet wird. Der mit dem Regeltransformator *T* einstellbare Zündzeitpunkt des Thyratrons wird so gewählt, daß eine optimale Regelung gewährleistet wird. Dieser Thermostat ist bis etwa 700° C verwendbar und gestattet eine Temperaturregelung auf $\pm$ 0,05° C.

Eine ähnliche Schaltung wurde von EUBANK (*256*) angegeben.

Für größere Ofenleistungen hat REYNOLDS (*772*) einen Regelkreis angegeben, bei dem der ebenfalls in einer Brückenanordnung befindliche Heizleiter von einem Drehtransformator gespeist wird. Je nach der Phasenlage der Brückenspannung wird über einen *Phasendiskriminator* und einen Verstärker ein Verstellmotor angetrieben, der selbsttätig das Brückengleichgewicht herstellt. Durch zusätzliche Maßnahmen und einen zweiten Verstellmotor, der über ein

Differentialgetriebe mit dem ersten zusammenarbeitet, wird vermieden, daß beim Anschalten des Ofens dieser überregelt wird und durchbrennt. Die Regelgenauigkeit beträgt weniger als 1° bei 1000° C Betriebstemperatur.

In der Literatur sind außerdem verschiedene Regelanordnungen veröffentlicht, die sowohl für direkte Widerstandsheizung als auch bei Induktionsöfen (s. § 8.43) brauchbar sind (*799*, *834*, *880*, *924*, *928*, *957*).

1.855 Thermostaten für Temperaturen unterhalb von 0° C (*377*)

Für Temperaturen unterhalb des Eispunktes lassen sich die bisher beschriebenen Methoden der Konstanthaltung der Temperatur nicht ohne weiteres verwenden, da in diesen beim Überschreiten der gewünschten Temperatur Wärme abgeführt werden muß. Soll eine Temperatur unterhalb von 0° C aufrechterhalten werden, so muß entweder durch ein den Hauptthermostaten um-

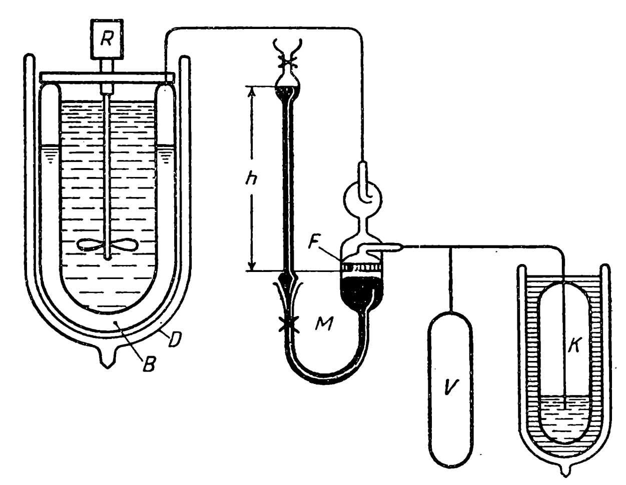


Abb. 102 Thermostat für Temperaturen zwischen 0 und —50° C

gebendes Bad mit einer niedrig siedenden Flüssigkeit Wärme entzogen werden oder eine Flüssigkeit mit niedrigem Siedepunkt durch Abpumpen verdampft werden. Als solche kommen vor allem *Schwefeldioxyd*, *Ammoniak* oder *Äther* in Betracht, deren Siedetemperatur durch eine Wasserstrahl- oder Kolbenpumpe auf den gewünschten Wert erniedrigt werden kann.

Von Österlöf und Olsson (*702*) wurde ein solcher Thermostat, der schematisch in Abb. 102 dargestellt ist, für den Temperaturbereich 0 bis —50° C konstruiert. Er besteht aus dem doppelwandigen Gefäß *B* aus rostfreiem Stahl, das durch ein Dewar-Gefäß *D* thermisch isoliert wird. Ein Rührwerk *R* sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung des mit *Methanol* gefüllten Bades. Das Gefäß *B* ist mit einem *Manostaten M* verbunden, der den Dampfdruck des Kältemittels im Ringvolumen *B* konstant halten soll. Der rechte Schenkel des Manostaten enthält ein gesintertes Glasfilter *F*, das mit dem Kondensator *K* für das Kältemittel verbunden ist. Die Höhendifferenz *h* zwischen Filter und dem

Quecksilbermeniskus im linken Schenkel, der vor dem Füllen evakuiert wird, bestimmt den konstant zu haltenden Dampfdruck und damit die Siedetemperatur des Kältemittels. Als solches wird *Freon-114* ($CClF_2 \cdot CClF_2$) verwendet, dessen Dampfdruck bei Zimmertemperatur 1,8 at beträgt. Der Kondensator K wird mit einer Mischung von *fester Kohlensäure* und *Azeton* gekühlt. Bei Inbetriebnahme werden B und K mit fester Kohlensäure gekühlt und B mit Freon gefüllt. Durch den sich einstellenden Dampfdruck bei höherer Temperatur öffnet sich der Filterverschluß F, wodurch das Kältemittel in K kondensiert wird. Hat sich das Bad auf die Gleichgewichtstemperatur eingestellt, so schließt sich infolge des geringeren Dampfdrucks der Verschluß, bis ihn ein geringer Druck-, d. h. Temperaturanstieg wieder öffnet und eine weitere geringe Menge des Kältemittels kondensiert wird. Nach 8 bis 12 Stunden ist der Kondensator zu einem Drittel mit Freon gefüllt und wird durch Druckluft (unter Umgehen des Manostaten) in das Ringgefäß B zurückgedrückt. Durch Auswechseln des mit einem Schliff angesetzten linken Manometerschenkels lassen sich verschiedene Druckbereiche einstellen. Dieser Thermostat, dessen Prinzipien sich auf andere Anwendungs- und Temperaturbereiche übertragen lassen, ermöglicht eine Temperaturkonstanz von $\pm 0{,}01°$ C und zeigt einen gleichmäßigen Temperaturgang von 0,08° C bei $-20°$ C innerhalb von 12 Stunden.

Kryostaten für sehr viel tiefere Temperaturen werden ausführlicher in § 6.7 behandelt.

1.9 Eichung von Thermometern

Für exakte wissenschaftliche Messungen ist eine Eichung der verwendeten Temperaturmeßgeräte unumgänglich und zur Angabe der erreichten Genauigkeit von größter Bedeutung. Für mäßige Genauigkeitsansprüche genügt ein Vergleich mit einem geeichten Standardthermometer in einem Thermostaten; in anderen Fällen muß das Thermometer an den international festgelegten *Fixpunkten* der Temperatur jeweils geeicht werden. Wie bereits in § 1.19 näher ausgeführt wurde, wird die Internationale Temperaturskala mit Hilfe genau festgelegter Meßverfahren verwirklicht und die Temperatur zwischen den einzelnen „primären" Fixpunkten durch Interpolationsformeln berechnet. Um die Nacheichung zu erleichtern, ist die Temperatur für eine Reihe „sekundärer" Fixpunkte genau bestimmt worden, wodurch in vielen praktischen Fällen innerhalb eines geringen Temperaturintervalls ein hinreichend genauer Anschluß an die Internationale Temperaturskala erreicht wird.

1.91 *Vergleich mit Standard-Thermometern (791)*

Die Internationale Temperaturskala wird zwischen dem Siedepunkt von Sauerstoff ($-182{,}970°$ C) und dem Eispunkt bekanntlich durch ein Widerstandsthermometer aus reinem Platin verifiziert, wobei zur Interpolation eine kubische Gleichung dient. Dasselbe Thermometer wird auch zwischen dem Eispunkt und dem Erstarrungspunkt von Antimon (630,5° C) verwendet und als Interpolationsformel die auf S. 17 angegebene Beziehung benutzt. Zwischen

630,5° C und dem Goldschmelzpunkt wird die Temperatur in der Internationalen Skala mit Hilfe eines Platin–Platin-Rhodium-Thermoelementes gemessen und eine quadratische Interpolationsformel benutzt. Oberhalb des Goldpunktes wird die Temperatur aus pyrometrischen Messungen der Strahlung eines schwarzen Körpers entsprechend der Beziehung (1/36) abgeleitet.

Mit Hilfe dieser Standardinstrumente lassen sich durch Vergleich die anderen Thermometer eichen. Man benutzt zu diesem Zweck geeignete Thermostaten bzw. Kryostaten, in die beide Thermometer gleichzeitig eingebracht und abgelesen werden. Durch Rühren der Badflüssigkeit und guten Wärmekontakt zwischen den Thermometern werden Temperaturdifferenzen vermieden.

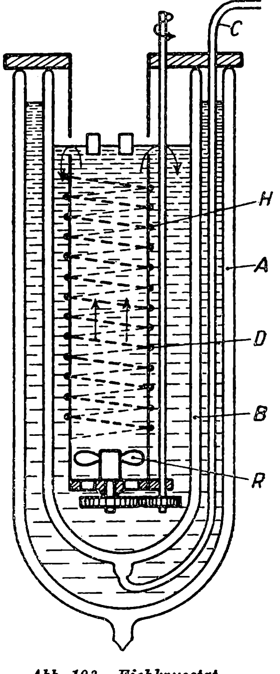


Abb. 103 Eichkryostat

Stehen keine Standardthermometer zur Verfügung, so können bei geringeren Genauigkeitsforderungen auch amtlich geeichte Sekundärthermometer als Vergleichsinstrument dienen. Als solches empfiehlt sich vor allem das Gasthermometer konstanten Volumens (s. § 1.221), dessen Temperaturangaben nach Tabelle 5 für die thermodynamische Temperaturskala korrigiert sind. Eine geeignete Versuchsanordnung für den Vergleich von Thermoelementen mit dem Helium-Gasthermometer bei tiefen Temperaturen ist in (*31*) angegeben.

Von SCOTT (*842*) wurde ein Eichkryostat beschrieben, der oberhalb von — 190°C für vergleichende Messungen vorzüglich geeignet ist. Er besteht nach Abb. 103 aus einem DEWARgefäß *A*, das mit flüssiger Luft gefüllt ist und ein zweites Vakuummantelgefäß *B* enthält, dessen Fülldruck und damit Wärmeleitung durch eine Druckzuleitung *C* geregelt werden kann. Im inneren Gefäß befindet sich ein Bakelitrohr *D*, an dessen unterem Ende der Turbinenrührer *R* angebracht ist, der über eine biegsame Welle und eine Zahnradübersetzung von außen angetrieben wird. Die Badflüssigkeit wird durch den Rührer nach oben gedrückt und strömt durch mehrere Öffnungen am oberen Ende von *D* außerhalb des Bakelitrohres zurück. Durch eine Heizspirale *H* aus Chromnickeldraht, dessen Heizleistung durch das Eichthermometer geregelt wird, läßt sich eine Temperaturkonstanz von ± 0,005°C erreichen. Als Badflüssigkeit dient bis — 75°C eine Mischung aus *Tetrachlorkohlenstoff* und *Chloroform*, deren Erstarrungspunkt bei etwa — 81°C liegt. Für tiefere Temperaturen wird eine Mischung aus 14,5% *Chloroform*, 25,3% *Methylenchlorid*, 33,4% *Äthylbromid*, 10,4% *Trans-Dichloräthylen* und 16,4% *Trichloräthylen* verwendet, die bei etwa — 150°C erstarrt.

Spezielle Eichverfahren für Thermoelemente sind in § 1.364 beschrieben.

1.92 *Allgemeines über Temperaturfixpunkte*

Als Fixpunkte dienen die Schmelz- und Siedepunkte reiner Stoffe, deren Temperaturen in der thermodynamischen Skala mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich sekundäre Thermometer genau und auf einfache Weise eichen.

Die physikalischen Verhältnisse beim Schmelz- und Siedevorgang eines Stoffes lassen sich übersichtlich im sogenannten *Phasendiagramm* (Abb. 104) darstellen. In diesem ist für jede der drei Phasen eines Stoffes die zu den entsprechenden Phasenübergängen gehörige Temperatur abhängig vom herrschenden Druck aufgetragen; es besteht aus drei Grenzkurven, durch welche die drei Phasen des Stoffes, *fest*, *flüssig*, *gasförmig*, abgegrenzt werden. Die Siedekurve KT gibt die Gleichgewichtszustände zwischen Dampf und Flüssigkeit, die Schmelzkurve LT den Übergang von Schmelze in den festen Zustand und die

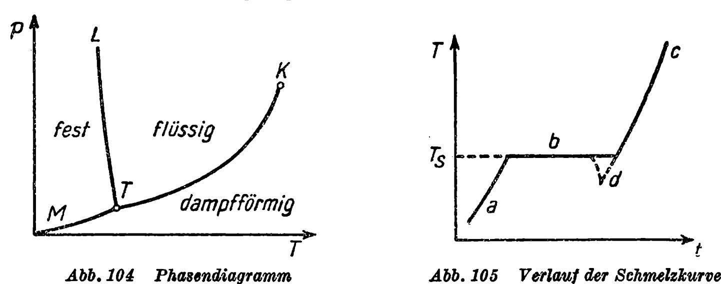


Abb. 104 Phasendiagramm *Abb. 105 Verlauf der Schmelzkurve*

Sublimationskurve MT die Gleichgewichtskurve zwischen Dampf und der festen Phase wieder. Im Punkt T treffen alle drei Grenzkurven in einem Punkt, dem *Tripelpunkt*, zusammen; hier befinden sich Dampf, Flüssigkeit und feste Phase im Gleichgewicht.

Aus dem Phasendiagramm ist zu ersehen, daß die Temperatur eines Phasenüberganges, z.B. des Siedens einer Flüssigkeit, nur mit Hilfe eines zweiten Parameters, des Druckes, genau festgelegt werden kann. Für den Schmelz- und Erstarrungsvorgang, dessen Grenzkurve LT sehr steil verläuft, d.h. bei dem der Druck von nur geringem Einfluß auf die Schmelztemperatur ist, erübrigt sich im allgemeinen eine genaue Messung des Druckes. Bei der Verwendung des Tripelpunktes einer Substanz als Fixpunkt entfällt eine gesonderte Druckmessung und ermöglicht eine wesentlich schärfere Definition der Temperatur. Diese Frage wurde wiederholt für Wasser (*671*, *896*) und andere Stoffe (*733*) ausführlich behandelt und führte zu einer Anzahl von sekundären Festpunkten unterhalb des Eispunktes.

Betrachtet man zunächst einen Phasenübergang *fest-flüssig* und trägt, wie in Abb. 105 geschehen, über der Zeit t die Temperatur der Schmelze bzw. der festen Phase auf, so findet man bei reinen Substanzen und stetig zugeführter Wärme während des Schmelzvorgangs einen bei konstanter Temperatur T_s verlaufenden Abschnitt b, während beim Erwärmen der festen (a) bzw. geschmolzenen (c) Substanz die Temperatur stetig ansteigt. Für eine ideale Substanz ergibt sich beim Erstarrungsvorgang derselbe Verlauf in der Reihenfolge c–b–a.

Häufig tritt bei organischen Flüssigkeiten während des Erstarrens eine *Unterkühlung* von mehreren Grad auf (siehe *d* in Abb. 105), die vor allem bei sehr reinen Substanzen mit relativ wenig Kristallisationskernen zu beobachten ist. Dieser Vorgang ist im allgemeinen für die Beobachtung des Festpunktes nicht störend. Bei unreinen Stoffen verliert sich der geradlinige Verlauf des Abschnittes *b* und erschwert die genaue Angabe der Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur. Durch die gelösten Verunreinigungen wird die Erstarrungstemperatur herabgesetzt und zwar proportional mit ihrer Konzentration. Da zuerst die reine Substanz erstarrt, reichert sich die verbleibende Flüssigkeit an der Verunreinigung an und erniedrigt mit fortschreitender Erstarrung deren Temperatur immer mehr.

Ähnlich tritt auch beim Siedevorgang ein sogenannter *Siedeverzug* auf, der zu stoßweiser Dampfentwicklung führt. Diese besonders bei Quecksilber, flüssigem Sauerstoff, aber auch bei Wasser auftretenden Störungen lassen sich durch heftiges Umrühren und Zugabe von Glas- oder Tonscherben verringern. Bei der Eichung im Dampf muß dieser luftfrei sein, da sonst die gemessene Temperatur nicht dem Gesamtdruck, sondern nur dem Partialdruck des Dampfes zuzuordnen ist.

Außer den bisher behandelten Phasenübergängen werden für die Fixpunkte *Umwandlungspunkte* benutzt, bei denen die Modifikation einer Substanz unter Freiwerden einer latenten Wärme in eine andere übergeht. Auch der *eutektische Punkt* beim Erstarren einer Metallegierung kann als Fixpunkt dienen, hat aber bisher keine praktische Bedeutung erlangt.

1.93 *Primäre thermometrische Festpunkte*

Unter den primären Fixpunkten der Temperatur versteht man diejenigen Temperaturen, nach deren numerischen Werten mit Hilfe der Standardtemperaturmeßgeräte (s. § 1.19) nach vorgegebenen Interpolationsformeln die *Internationale Temperaturskala* auf die thermodynamische Skala bezogen wird. In Tabelle **33** sind diese Fixpunkte, deren Phasenübergang und Temperatur nach der Internationalen Temperaturskala 1948 zusammengestellt.

Tabelle 33 Primäre Fixpunkte

Fixpunkt	Temp. (° C)
1. Sauerstoffpunkt. Flüss. Sauerstoff – Dampf	– 182,97
2. Eispunkt. Eis – luftgesättigtes Wasser	0,00
3. Wassersiedepunkt. Wasser – Wasserdampf	100,00
4. Schwefelsiedepunkt. Fl. Schwefel – Schwefeldampf	444,60
5. Silberschmelzpunkt. Festes – flüssiges Silber	960,80
6. Goldschmelzpunkt. Festes – flüssiges Gold	1063,00

1.931 **Der Sauerstoffpunkt** *(421)*

Der Siedepunkt von Sauerstoff wird mit Hilfe eines Dampfdruck-Thermometers (s. § 1.25) beobachtet, dessen Meßkölbchen in ein Bad von normalem technischem flüssigem Sauerstoff taucht. Der zur Füllung erforderliche reine Sauer-

stoff wird durch Erhitzen von *Kaliumpermanganat* ($KMnO_4$) gewonnen und durch Kondensation in flüssiger Luft fraktioniert destilliert. Als wahrscheinlichster Wert für den Sauerstoff wird der Mittelwert der in Leiden und an der PTR gefundenen Schlußergebnisse, nämlich $1/2 \cdot (-182{,}983 - 182{,}965) = -182{,}974°$ C angesehen, der sehr nahe an dem international angenommenen Wert von $-182{,}970°$ C liegt. Die Abhängigkeit des Sauerstoffsiedepunktes vom Sättigungsdruck läßt sich aus der Beziehung

$$t_p = t_{760} + 1{,}26 \cdot 10^{-2}\,(p - 760) - 0{,}065 \cdot 10^{-4}\,(p - 760)^2$$

in guter Annäherung berechnen.

1.932 Der Eispunkt *(923)*

Da vom Eispunkt bei allen praktischen Messungen die Temperaturgrade gezählt werden und auch die absolute Temperaturskala auf dem Absolutwert dieses Fixpunktes basiert, kommt der genauen Bestimmung und den zu beachtenden Meßvorschriften besonders große Bedeutung zu. Entsprechend den international getroffenen Vereinbarungen ist der Eispunkt als Gleichgewichtszustand zwischen *Eis* und *luftgesättigtem Wasser* beim Normaldruck festgelegt. Aus der Zusammensetzung der Normalatmosphäre (78% N_2, 21% O_2, 1% A und 0,03% CO_2) und einer Molkonzentration von $13{,}1 \cdot 10^{-4}$ ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,0024°C. Eine um das Doppelte vergrößerte Konzentration der Kohlensäure erhöht die Gefrierpunktserniedrigung nur um $4 \cdot 10^{-5}$ ° C. Andererseits würde ein nur geringer Ammoniakanteil der Luft von nur 0,003% die normale Gefrierpunktserniedrigung mehr als verdoppeln.

Der Einfluß des Luftdrucks auf die Gefrierpunktserniedrigung läßt sich aus der CLAPEYRON-CLAUSIUSschen Gleichung berechnen und ergibt eine Erniedrigung von

$$\frac{dT}{dp} = -0{,}00752\,°\mathrm{C/at},$$

so daß die Gesamterniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser 0,0099°C beträgt.

Der Eispunkt wird gewöhnlich dadurch reproduziert, daß man Kunsteis zerkleinert und mit destilliertem Wasser übergießt. Für genauere Messungen soll das Eis vorher mit destilliertem Wasser gewaschen und das Schmelzwasser mit Silbernitrat auf Chloridzusatz untersucht werden.

Eine wesentlich schärfere Definition des Eispunktes läßt sich bei Verwendung des *Tripelpunktes von Wasser* erreichen, worauf bereits in § 1.92 hingewiesen wurde. Hierbei kann von sorgfältig gereinigtem Wasser ausgegangen werden, das völlig abgeschlossen bleibt und immer wieder verwendet werden kann. Außerdem ist der zugehörige Druck mit 4,579 Torr eindeutig und genau festgelegt. Gelöste Luft läßt sich durch Ausfrieren im Vakuum entfernen. Die Reinheit des Wassers und die damit verbundene Erniedrigung des Tripelpunktes läßt sich durch Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit kontrollieren. Zur Durchführung der Eichmessung wird ein mit reinem Wasser gefülltes Glasrohr benutzt, in das ein zweites engeres zur Aufnahme des zu eichenden Thermo-

meters eingeschmolzen ist. Es wird in eine Kältemischung (s. § 6.1) von *Eis* und *Kochsalz* (— 20° C) gebracht, wobei nach einer Unterkühlung des Wassers auf etwa —5 bis —10° sich die feste Phase ausscheidet. Unter gleichzeitigem Erwärmen auf den Tripelpunkt von 0,0099° C erstarrt etwa ein Achtel der Wassermasse in gleichmäßiger Verteilung über das ganze Volumen.

Nach STIMSON und CRAGOE (*896*) ist die Temperatur des gewöhnlichen Eispunktes auf 0,001, die des Tripelpunktes auf 0,0001° C reproduzierbar.

1.933 Der Wassersiedepunkt

Der Wassersiedepunkt ist der zweite wichtige Fundamentalpunkt der Temperaturskala, dessen Temperaturdifferenz zum Eispunkt bekanntlich 100 Temperaturgraden entspricht und damit die absolute Skala festlegt. Der Siedepunkt wird aus der Temperatur des kondensierenden gesättigten Wasserdampfes mit einer Genauigkeit von etwa 0,005°C bestimmt, wobei die Ungenauigkeit durch Überhitzung und Verunreinigung des Dampfes, ferner durch Wärmeverluste des zu prüfenden Thermometers und Fehlmessungen bei der Bestimmung des Siededrucks zustandekommt.

Der in Abb. 106 schematisch dargestellte *Wassersiedeapparat* besteht aus dem Kupferkessel *K* mit Wasserstandsrohr *R* und Heizer *H*, der mit reinem Wasser gefüllt wird. Der Dampf tritt durch ein Rohr in den doppelwandigen Kondensator *A* aus Kupfer ein, streicht zwischen Außen- und Innenmantel nach oben und strömt durch Öffnungen im Innengefäß in dessen Inneres und an den im Deckel *D* eingeführten Thermometern vorbei. Der Dampf kondensiert an allen Flächen, deren Temperatur unterhalb der Siedetemperatur liegt, wird aber hauptsächlich im LIEBIG-Kühler *L* verflüssigt. Der Siededruck im Innenraum wird durch das Differentialmanometer *M* in bezug auf das offene Ende des Liebig-Kühlers bestimmt. Der ganze Kondensator wird zweckmäßig wärmeisoliert, um plötzliche Temperaturänderungen und unregelmäßiges Sieden zu vermeiden. Andererseits muß sich der Dampf bereits vor Erreichen des Innenraumes abkühlen können, um eine anfängliche Überhitzung aufzuheben.

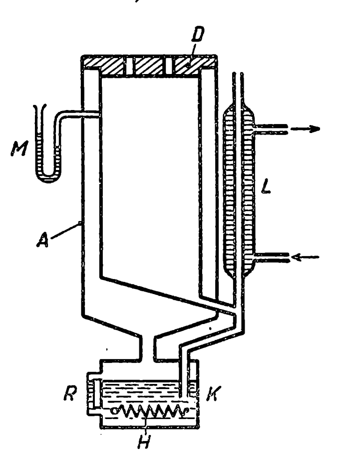


Abb. 106 Wassersiedeapparat

Wie aus Tabelle 34 hervorgeht, muß der Siedepunkt des Wassers auf 0,3 Torr entsprechend 3 bis 4 mm Wassersäule abzulesen sein, wenn die Siedetemperatur mit einer Genauigkeit von 0,01° bestimmt werden soll. Die barometrische Messung des Atmosphärendrucks, der für den Ort des Wassermanometers zu bestimmen ist, muß entsprechend den Vorschriften (s. Bd. I, § 8.5) auf 0° C und Normalbeschleunigung reduziert werden.

Eine wesentliche Verfeinerung der dynamischen Methode läßt sich mit Hilfe des *Ebulliometers* nach SWIETOSLAWSKI (*910*) erreichen, bei der Siede- und Kondensationstemperatur des Wassers ermittelt werden.

Die *statische Methode* zur Bestimmung des Wassersiedepunktes besteht darin, den Dampfdruck einer Wasserprobe zu messen, wobei der Dampf im Druckmeßgerät nicht kondensieren darf. Nach MOSER und ZMACZYNSKI (*676*) wird hierzu ein Quecksilbermanometer verwendet und zwischen Wassergefäß und diesem ein Membranmanometer als Differentialinstrument hoher Empfindlichkeit geschaltet. Dieses besteht aus einer sehr dünnen Glasmembrane von einigen Zentimetern Durchmesser und 0,1 bis 0,2 mm Dicke, dessen Durchbiegung mit Hilfe zweier Glaszeiger abgelesen werden kann. Mit diesem Instrument lassen sich noch 0,005 Torr Druckunterschied feststellen. Durch eine zusätzliche Heizung wird die Kondensation des Wasserdampfes im Manometer vermieden. Auf diese Weise kann der Siedepunkt auf 0,001°C genau ermittelt werden, sofern der Barometerstand auf 0,02 Torr bekannt ist. Der Siededruck von reinem Wasser läßt sich innerhalb von 73 und 126°C durch die empirische Beziehung

$$p - 760 = 27{,}12912\,(t - 100) + 0{,}400793\,(t - 100)^2 + 3{,}04131 \cdot 10^{-3}\,(t - 100)^3 + 1{,}1241 \cdot 10^{-5}\,(t - 100)^4 \quad .$$

ermitteln. In Tabelle 34 sind nach dieser Formel zwischen 680 und 800 Torr die Siedetemperaturen zusammengestellt.

Tabelle 34 Siedetemperatur von Wasser

p (Torr)	Temperatur (°C)
680	96,9137
690	97,3154
700	97,7124
710	98,1047
720	98,4924
730	98,8757
740	99,2546
750	99,6294
760	100,0000
770	100,3666
780	100,7293
790	101,0882
800	101,4433

1.934 Schwefelsiedepunkt

Zur Messung des Siedepunktes von *Schwefel* wird dieser in reinster Form verwendet und in dem in Abb. 107 vereinfacht dargestellten Schwefelsiedeapparat geschmolzen. Das Siederohr *R* von etwa 5 cm Durchmesser und 50 cm Länge besteht aus Hartglas und wird 5 cm hoch mit Schwefel gefüllt. Das Siederohr befindet sich zur Hälfte in einem elektrischen Röhrenofen *O*, der jedoch nur eine Zusatzheizung darstellt, die eine vorzeitige Kondensation des Schwefeldampfes verhindern soll. Die eigentliche Heizung *H* besteht aus einer kurzen Drahtwendel, deren oberes Ende etwa 3 cm unterhalb der Schwefeloberfläche liegen

soll, um eine Überhitzung des Dampfes zu vermeiden. Der obere Teil des Siederohres ist von einem kegelförmigen Isoliermantel I umgeben, der mit Asbest- oder Schlackenwolle gefüllt ist. Oben wird R durch einige Asbestplatten verschlossen, durch die das zu eichende Thermometer Th eingeführt wird und der Schwefeldampf entweichen kann. Zur Verhinderung der Wärmeabstrahlung des Thermometers gegen die Glaswand wird diese von einem zylindrischen Strahlungsschutz S umgeben, durch den der Schwefeldampf hindurchtreten kann.

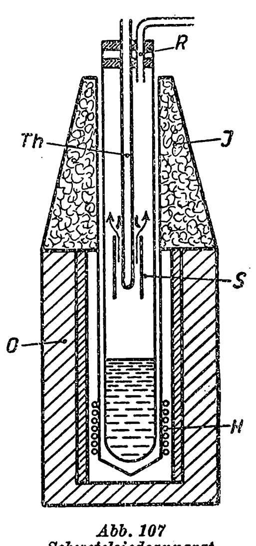


Abb. 107
Schwefelsiedeapparat

Aus den verschiedenen Beobachtungen ergibt sich ein Mittelwert für den Siedepunkt von 444,59°C, der innerhalb der erreichbaren Genauigkeit mit dem international angenommenen Wert von $t = 444{,}600$°C übereinstimmt (*82*).

Die Abhängigkeit des Schwefelpunktes vom Luftdruck läßt sich aus der von HOLBORN und HENNING angegebenen empirischen Beziehung

$$t = t_{760} + 9{,}10 \cdot 10^{-2}(p - 760) - 0{,}43 \cdot 10^{-4}(p - 760)^2$$

finden.

1.935 Erstarrungspunkte von Silber und Gold

Nach der Internationalen Skala werden Temperaturen bis etwa 1100° C mit Platin–Platin-Rhodium-Thermoelementen gemessen, die mit einem Gasthermometer geeicht wurden. Mit diesen Thermoelementen wurden dann die Schmelzpunkte von Silber und Gold bestimmt.

Da beim Schmelzen von Silber an Luft erhebliche Mengen Sauerstoff absorbiert werden, die den Erstarrungspunkt bis um 11° herabsetzen, muß das Metall in einem gut verschließbaren Tiegel aus reinstem *Graphit* geschmolzen werden. Die Thermoelemente werden durch passende Bohrungen im Deckel luftdicht hindurchgeführt. Dasselbe Ziel erreicht man, wenn man das Silber in einem Porzellantiegel unter einer Schicht Kochsalz schmilzt.

Gold läßt sich ohne Schwierigkeiten in einem unglasierten Porzellantiegel schmelzen. Sein Erstarrungspunkt ist leicht zu beobachten, da es sich um einige Grad unterkühlen läßt; auch die Anforderungen an die Reinheit sind erfüllbar. Durch Durchführung von Schmelzpunktbestimmungen benötigt man mindestens 30, besser etwa 70 cm³ der Metalle.

Es ist bereits in § 1.364 darauf hingewiesen worden, daß die Eichung von Thermoelementen mit Hilfe der *Drahtmethode* auf 0,1°C genaue Werte im Vergleich zum Erstarrungsverfahren liefert. Ein besonderer Vorteil dieser Methode liegt in dem geringen Bedarf an Edelmetall für die Eichung.

In der Internationalen Temperaturskala wird die Temperatur des schmelzenden *Silbers* aus gemittelten Versuchsergebnissen zu $t = 960{,}8$°C und die des schmelzenden bzw. erstarrenden *Goldes* zu $t = 1063$°C angegeben, wobei ein möglicher Temperaturfehler von $\pm$ 2° angenommen werden muß. DE GROOT

(*346*) wies neuerdings auf die Unsicherheit des Goldpunktes hin und mißt dem lediglich aus den Konstanten h, k und c und Strahlungsmessungen gefundenem Wert von 1068°C größere Wahrscheinlichkeit zu.

1.94 *Sekundäre thermometrische Festpunkte unterhalb* 0°C

Außer den sechs primären Fixpunkten gibt es eine Reihe weiterer thermometrischer Festpunkte, die die Eichung von Thermometern innerhalb kleiner Temperaturintervalle mit ausreichender Genauigkeit ermöglichen. Für den Bereich unterhalb des Eispunktes eignen sich vor allem die Siede- und Tripelpunkte verflüssigter Gase, in einigen Fällen auch die Erstarrungspunkte von organischen Flüssigkeiten.

Tabelle 35 Thermometrische Fixpunkte unterhalb von 0°C (nach HENNING)

Stoff	Symbol	Fixpunkt	Temperatur °C	Temperatur °K	Druck (Torr)
Helium	He	Sd	– 268,94	4,22	
Wasserstoff	H_2	Tr	– 259,20	13,96	54,1
Wasserstoff	H_2	Sd	– 252,78	20,38	
Neon	Ne	Tr	– 248,60	24,56	325
Neon	Ne	Sd	– 246,09	27,07	
Sauerstoff	O_2	Uw	– 229,40	43,76	
Sauerstoff	O_2	Tr	– 218,83	54,33	1,2
Kohlenoxyd	CO	Uw	– 211,7	61,5	
Stickstoff	N_2	Tr	– 210,02	63,14	94,6
Kohlenoxyd	CO	Er	– 204,99	68,10	115
Stickstoff	N_2	Sd	– 195,81	77,35	
Kohlenoxyd	CO	Sd	– 191,48	91,68	
Argon	A	Tr	– 189,3	83,9	512
Argon	A	Sd	– 185,8	87,4	
Methan	CH_4	Tr	– 182,6	90,6	70
Sauerstoff	O_2	Sd	– 182,97	90,19	
Äthylen	C_2H_4	Tr	– 169,3	103,9	
Methan	CH_4	Sd	– 161,4	111,8	
Isopentan	C_5H_{12}	Er	– 159,6	113,5	
Krypton	Kr	Tr	– 157,05	116,11	522
Krypton	Kr	Sd	– 152,30	120,86	
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	Er	– 123,4	149,7	
Xenon	X	Tr	– 111,88	161,28	606
Schwefelkohlenstoff	CS_2	Er	– 111,8	161,3	
Xenon	X	Sd	– 108,05	165,11	
Äthylen	C_2H_4	Sd	– 103,70	169,46	
Chlormethyl	CH_3Cl	Tr	– 103,0	170,0	
Toluol	C_7H_8	Er	– 95,0	178,1	
Chlorwasserstoff	HCl	Sd	– 85,02	188,14	
Kohlendioxyd	CO_2	Sb	– 78,51	194,65	
Chloroform	$CHCl_3$	Er	– 63,7	209,4	
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	Er	– 45,5	227,6	
Quecksilber	Hg	Er	– 38,87	234,29	
Ammoniak	NH_3	Sd	– 33,36	239,80	
Chlormethyl	CH_3Cl	Sd	– 23,5	249,7	
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	Er	– 22,9	250,2	
Schweflige Säure	SO_2	Sd	– 9,99	263,17	

In Tabelle 35 sind eine Reihe von Fixpunkten unterhalb von 0° nach steigender Temperatur geordnet, wobei neben Siedepunkten (Sd), Sublimationspunkten (Sb), Tripelpunkten (Tr) und Erstarrungspunkten (Er) auch Umwandlungspunkte (Uw) aufgeführt sind.

Von HOGE (*422*) sind unterhalb des Sauerstoffpunktes eine weitere Anzahl *sekundärer Fixpunkte* angegeben worden; von PIERCE und PACE (*733*) ist der Tripelpunkt von *Stickstoff-Trifluorid* (66,37°K) als möglicher Fixpunkt vorgeschlagen worden. Von HOGE und ARNOLD (*423*) wurden die Sättigungsdrücke von Wasserstoff, Deuterium und Deuterium-Wasserstoff zwischen 17 und 35°K neu bestimmt; die Siedetemperatur des *Heliums* in Abhängigkeit vom Druck wurde von KEESOM und LIGNAC (*526*) angegeben (s. § 1.62).

1.95 *Sekundäre Fixpunkte oberhalb des Eispunktes*

Für den Temperaturbereich zwischen 0° und dem Schwefelsiedepunkt kommen der Umwandlungspunkt von *Natriumsulfat* bei 32,38°C, der *Naphthalin*siedepunkt bei 218,04°C und der Siedepunkt des *Benzophenons* bei 306,08°C in Betracht. Als weitere Temperaturfestpunkte eignen sich die Schmelz- und Erstarrungspunkte verschiedener Metalle, die allerdings bei großen Genauigkeitsanforderungen sehr rein sein müssen. Für die Messung der Schmelztemperatur hochschmelzender Metalle spielt die Gasatmosphäre eine große Rolle, auch vom Tiegelmaterial aufgenommene Verunreinigungen verändern den Erstarrungspunkt.

In Tabelle 36 sind eine Reihe sekundärer Fixpunkte, bei denen meist der Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgang beobachtet wird, zusammengestellt. Lediglich für Natriumsulfat (Uw), Naphthalin, Benzophenon, Schwefel und Quecksilber (Sd) gelten die angegebenen Phasenübergänge.

Tabelle 36 Thermometrische Festpunkte oberhalb des Eispunktes

Substanz	Symbol	Temp. (° C)	Substanz	Symbol	Temp. (° C)
Natriumsulfat	Na_2SO_4	32,88	Eisen	Fe	1539
Naphthalin	$C_{10}H_8$	218,0	Palladium	Pd	1556
Zinn	Sn	231,8	Platin	Pt	1773
Benzophenon	$C_{13}H_{10}O$	305,9	Rhodium	Rh	1966
Cadmium	Cd	321,0	Iridium	Ir	2454
Blei	Pb	327,3	Molybdän	Mo	2600
Quecksilber	Hg	356,58	Zirkonoxyd	ZrO_2	2690
Zink	Zn	419,45	Magnesiumoxyd	MgO	2800
Schwefel	S	444,60	Titannitrid	TiN	2950
Antimon	Sb	630,50	Tantal	T	3027
Aluminium	Al	660,1	Thoriumoxyd	ThO_2	3050
Barium	Ba	704,0	Titankarbid	TiC	3140
Chlornatrium	NaCl	800,4	Rhenium	Re	3170
Calcium	Ca	851,0	Wolfram	W	3380
Silber	Ag	960,8	Zirkonkarbid	ZrC	3530
Gold	Au	1063,0	Tantalkarbid	TC	3880
Kupfer	Cu	1083,0	Hafniumkarbid	HfC	3890
Silizium	Si	1410,0			
Nickel	Ni	1455,0			

Für die Eichung von Thermometern an den Schmelzpunkten von Metallen läßt sich die Anordnung nach Abb. 34 verwenden. Von DEDMAN (*205*) wird ein Schmelzpunkt-Apparat mit mechanisch betätigtem Rührer angegeben. Ein besonders sorgfältig konstruierter Thermostat für die Eichung in metallischen Schmelzen ist von ROESER und WENSEL (*791*) konstruiert worden und ist vereinfacht in Abb. 108 dargestellt. Der Ofen besteht aus dem Keramikrohr *R*, das von einer Heizwicklung *H* aus Chromnickeldraht umgeben ist. Nach außen ist der Ofen durch einen Isolationsmantel *I* aus *Silicagel* geschützt. Der Ofentiegel *T* aus Graphit mit der Metallschmelze *S* wird von einem Graphitdeckel *D* verschlossen; zur Verminderung der Wärmeabfuhr sind über dem Deckel zwei Diaphragmen *E* angebracht, durch die das zu eichende Thermometer *Th* in ein Schutzrohr *P* aus Porzellan eingeführt werden kann.

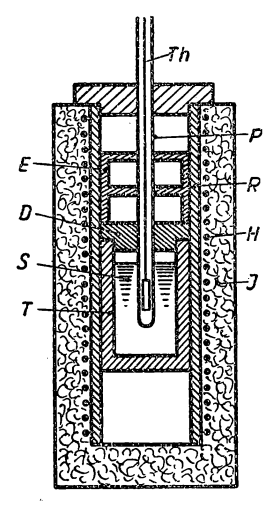


Abb. 108 Ofen für Schmelzpunktbestimmung

1.10 Einbau und Trägheit des Thermometers (*553*, *598*)

Beim Gebrauch des Thermometers wird entweder in einem festen, flüssigen oder gasförmigen Körper oder an der Oberfläche eines Festkörpers, seltener an einer Flüssigkeitsoberfläche, die Temperatur gemessen. Da sich im allgemeinen nur die Meßstelle auf der zu bestimmenden Temperatur befindet, die Zuleitungen, die Schutzhülse oder ein sonstiger Teil des Thermometers dagegen die Temperatur der Umgebung besitzt, wird von der eigentlichen Meßstelle Wärme zu- oder abgeführt und damit die zu messende Temperatur geändert. Durch geeignete Ausbildung des Temperaturfühlers unter Berücksichtigung der Wärmeübertragung auf diesen und der Wärmeableitung an die Umgebung lassen sich diese Störungen des Temperaturfeldes vermeiden oder zumindest quantitativ erfassen.

Bei der Messung schnell veränderlicher Temperaturen kommt zu diesen Gesichtspunkten noch der Einfluß der *thermischen Trägheit* des Thermometers und seines Schutzrohres hinzu. Durch zweckmäßige Bemessung des Temperaturfühlers und Vergrößerung des Wärmeübergangs (s. § 5.4) lassen sich die dabei auftretenden Meßfehler genügend genau erfassen.

1.10.1 *Theorie des inneren Einbaus*

Um die durch den Einbau des Thermometers entstehenden Temperaturverhältnisse und damit auftretenden Meßfehler erfassen zu können, geht man von der in Abb. 109 dargestellten Meßanordnung aus, die die grundsätzlichen Vorgänge für alle Thermometereinbauten wiedergibt. In einer Rohrleitung *R* fließe ein beliebiges Medium, dessen Temperatur gemessen werden soll. Das Thermometer ist von einem Schutzrohr *S* umgeben, das in die Flüssigkeitsströmung hineinragt. Besitzt das strömende Medium die Temperatur t_m und beträgt die

Außentemperatur t_a, so wird die Rohrwandung je nach Isolierung eine dazwischenliegende Temperatur t_w annehmen. Betrachtet man ein kleines Flächenelement dF des Thermometerrohres, so treten in der Wärmebilanz folgende Anteile auf: Infolge des Wärmeübergangs durch die Strömung wird eine Wärmemenge dq_1 zugeführt, die der Temperaturdifferenz $t_w - t$ proportional ist, wenn t die Temperatur des Oberflächenelementes ist. Andrerseits wird infolge der Wärmeleitung durch das Thermometerrohr die Wärmemenge dq_3 abgeführt, die dem Temperaturgradienten an der betrachteten Stelle verhältnisgleich ist. Außerdem tritt eine Wärmeabfuhr dq_2 durch Strahlungsaustausch mit der kälteren Rohrwandung auf, die aus den Emissionseigenschaften der beiden Oberflächen

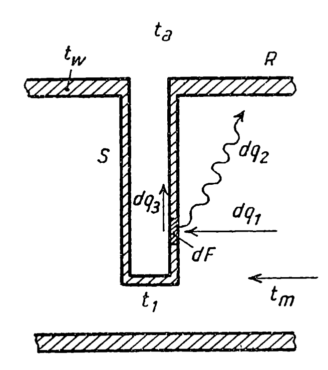


Abb. 109 Einfluß des Schutzrohres



Abb. 110 Zur Theorie des Schutzrohres

und den herrschenden Temperaturen zu berechnen ist. Für jedes Flächenelement muß demnach die Beziehung

$$dq_1 = dq_2 + dq_3 \tag{1/152}$$

gelten. Führt man nach Abb. 110 für den Durchmesser des Thermometerrohres d, für dessen Wandstärke δ, für die Länge bis zur Wand l und für den Abstand vom Rohrende die Koordinate x ein und sieht von einem Einfluß der Bodenfläche des meist schlanken Thermometerrohres ab, so gelten für die einzelnen Wärmemengen die folgenden Beziehungen:

$$dq_1 = \alpha\,(t_m - t)\,\pi\,d\,dx \tag{1/153}$$

$$dq_2 = c\,(T^4 - T_w^4)\,\pi\,d\,dx \tag{1/154}$$

$$dq_3 = -\lambda\frac{dt}{dx}\cdot\pi\,d\,\delta. \tag{1/155}$$

In diesen Gleichungen bedeuten α die *Wärmeübergangszahl* zwischen strömender Flüssigkeit und Thermometerrohr, c die für den Strahlungsaustausch verantwortliche *Strahlungszahl* und λ die *Wärmeleitzahl* des Thermometerrohres. Der Strahlungsfaktor c errechnet sich aus dem spektralen Absorptionsvermögen

A_s und A_w von Thermometerrohr und Rohrwand aus der Beziehung

$$c = A_s \cdot A_w \cdot \sigma \int_0^l \int_0^{F_w} \frac{dx \cdot dF_W}{s^2} \cos\beta_w \cdot \cos\beta_s\,, \tag{1/156}$$

worin σ die Strahlungskonstante (s. Gleichung (1/31)), dF_W ein Flächenelement der Rohrwandung, β_w bzw. β_s die gegen die Flächennormale gemessenen Einfallswinkel der Strahlung und s der Abstand zwischen dF_W und dem Flächenelement $d\pi\, dx$ des Thermometerrohres bedeuten. Aus den Gleichungen (1/152) bis (1/155) ergibt sich die Differentialgleichung für den Temperaturverlauf längs des Thermometerrohres

$$\frac{d^2t}{dx^2} + \frac{1}{\lambda \cdot \delta}\left[\alpha\,(t_m - t) - c\,(T^4 - T_w^4)\right] = 0. \tag{1/157}$$

Diese nichtlineare Differentialgleichung ist nicht geschlossen lösbar und kann nur durch angenäherte Integration gelöst werden. Für relativ kleine Temperaturdifferenzen und nicht zu hohe Absoluttemperaturen läßt sich an Stelle von Gleichung (1/154) in die Beziehung (1/157) die Näherungsgleichung

$$\alpha_s = \frac{c\,(T^4 - T_w^4)}{t - t_w}$$

einführen, woraus folgt

$$\alpha_s = 4\,T_0^3\,c, \tag{1/158}$$

wobei T_0 die absolute Temperatur eines Bezugswertes zwischen t_0 und t_m bedeutet. Die Wärmeübergangszahl durch Strahlung läßt sich exakt aus Gleichung (1/156) ermitteln, in den meisten Fällen genügt dafür die Näherungsformel

$$\alpha_s = \frac{4\,T_0^3\,\sigma}{\dfrac{1}{A_s} + \dfrac{l\pi d}{O_w}\left(\dfrac{1}{A_w} - 1\right)}, \tag{1/159}$$

worin σ die Strahlungskonstante des schwarzen Körpers, A_s und A_w nach Gleichung (1/156) das Absorptionsvermögen von Thermometerrohr und Wand und $l\pi d$ und O_w die Oberflächen von Schutzrohr und Wand bedeuten.

Durch Einführen von Gleichung (1/158) in Gleichung (1/157) vereinfacht sich diese zu einer linearen Differentialgleichung

$$\frac{d^2t}{dx^2} + \frac{1}{\lambda \cdot \delta}\left[\alpha\,(t_m - t) - \alpha_s\,(t - t_w)\right] = 0, \tag{1/160}$$

die in der Form

$$\frac{d^2t}{dx^2} - A^2 t + B = 0 \tag{1/160a}$$

geschrieben werden kann, wobei die Abkürzungen

$$A^2 = \frac{\alpha + \alpha_s}{\lambda \cdot \delta} \quad \text{und} \quad B = \frac{\alpha t_m + \alpha_s t_w}{\lambda \cdot \delta} \tag{1/161}$$

gelten. Aus der allgemeinen Lösung der Differentialgleichung (1/160)

$$t = C_1 e^{A \cdot x} + C_2 e^{-A \cdot x} + \frac{B}{A^2} \tag{1/162}$$

ergeben sich die Randbedingungen

$$\text{a) } x = l: \quad t_w = C_1 e^{A \cdot l} + C_2 e^{-A \cdot l} + \frac{B}{A^2}, \tag{1/163a}$$

$$\text{b) } x = 0: \quad t_0 = C_1 + C_2 + \frac{B}{A^2}, \tag{1/163b}$$

$$\text{c) } \left(\frac{dt}{dx}\right)_{x=0} = 0, \quad \text{woraus folgt: } C_1 = C_2 = C. \tag{1/163c}$$

Die Integrationskonstante C bestimmt sich aus

$$C = \frac{\alpha_s}{\alpha + \alpha_s} \cdot \frac{t_w - t_m}{2 \operatorname{Cof} A \cdot l}.$$

Damit findet man die Temperatur t_0 am Ende des Thermometerrohres ($x = 0$) zu

$$\frac{t_m - t_0}{t_m - t_w} = \frac{\alpha_s}{\alpha + \alpha_s} + \frac{\alpha}{(\alpha + \alpha_s) \operatorname{Cof} A \cdot l}. \tag{1/164}$$

Die rechte Seite von Gleichung (1/164) läßt sich durch Einführen der Abkürzungen

$$f = \frac{1}{\operatorname{Cof} A \cdot l}; \quad g = \frac{\alpha_s}{\alpha + \alpha_s}$$

besonders übersichtlich umschreiben:

$$\frac{t_m - t_0}{t_m - t_w} = f - fg + g. \tag{1/164a}$$

Die Temperaturverteilung entlang des Thermometerrohres ergibt sich aus Gleichung (1/162) unter Berücksichtigung der Konstanten zu

$$t_x = t_m - (t_m - t_w) \frac{\operatorname{Cof} A \cdot x}{\operatorname{Cof} A \cdot l}. \tag{1/165}$$

Für $\alpha_s < \alpha$ überwiegt der durch die Wärmeleitung des Thermometerrohres hervorgerufene Meßfehler und liefert die vereinfachte Beziehung

$$\frac{t_m - t_0}{t_m - t_w} = f = \frac{1}{\operatorname{Cof} A \cdot l}. \tag{1/166}$$

Das ist der Fall, wenn der Wärmeaustausch durch Strahlung gegenüber dem durch die Konvektion hervorgerufenen zurücktritt, also bei niedriger Bezugstemperatur T_0, kleiner Oberfläche und geringem Absorptionsvermögen des Schutzrohres. Andrerseits wird der durch Gleichung (1/166) ausgedrückte Temperaturmeßfehler um so kleiner sein, je größer die Wärmeübergangszahl α am

Schutzrohr ist und je kleiner Wärmeleitvermögen und Wandstärke des Rohres gewählt werden.

Überwiegt der durch den Strahlungsaustausch hervorgerufene Meßfehler ($\alpha < \alpha_s$), was bei gut isoliert angebrachten Thermometern und hohen Meßtemperaturen der Fall sein kann, so vereinfacht sich Gleichung (1/164a) zu

$$\frac{t_m - t_0}{t_m - t_w} = g = \frac{\alpha_s}{\alpha + \alpha_s} . \tag{1/167}$$

Wie aus der Beziehung (1/164) allgemein hervorgeht, ist der Temperaturmeßfehler $t_m - t_0$ der Differenz der Temperaturen von Medium und Rohrwand $t_m - t_w$ proportional. Die letztere hängt von den Wärmeübergangszahlen α_i und α_a an der Rohrinnen- und -außenwand ab. Im Falle eines nichtisolierten Rohres ergibt sich bei einer Außentemperatur t_a die Rohrtemperatur zu

$$t_w = \frac{\alpha_i t_m + \alpha_a t_a}{\alpha_i + \alpha_a} . \tag{1/168}$$

In ruhender Luft und bei gewöhnlichen Temperaturen ist $\alpha_a \ll \alpha_i$ und t_w nur wenig von t_m verschieden, wenn innerhalb des Rohres eine hohe Wärmeübergangszahl vorhanden ist. Durch Anbringen einer Rohrisolierung mit kleiner Wärmeleitzahl λ_w läßt sich die äußere Wärmeübergangszahl α'_a beträchtlich verringern. Es ergibt sich für den Rohrdurchmesser D, den äußeren Durchmesser mit Isolierung D_a und der durch natürliche Konvektion verursachten Wärmeübergangszahl α_a eine wirksame Wärmeübergangszahl des isolierten Rohres zu

$$\alpha'_a = \frac{1}{\frac{D}{\alpha_a \cdot D_a} + \frac{D}{2\lambda_w} \ln D_a/D} ,$$

aus der mit Hilfe von Gleichung (1/168) die Temperatur des Innenrohres berechnet werden kann.

In der nachfolgenden Tabelle 37 sind für eine freiliegende und isolierte Rohrleitung die Meßfehler eines durch ein Schutzrohr eingeführten Thermometers für verschiedene Luftgeschwindigkeiten v und zwei verschiedene Rohrausführungen nach den obigen Gleichungen berechnet. Das Schutzrohr besitzt einen Durchmesser von 1,0 cm, eine Wandstärke von 0,05 cm, ist 6 cm lang und besteht aus Neusilber ($\lambda = 0{,}05$ cal/cm s°C). Die in Klammern stehenden Zahlenwerte beziehen sich auf ein Schutzrohr aus Eisen mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,15 cal/cm s °C. Der Durchmesser der Rohrleitung beträgt $D = 20$ cm, die Isolationsdicke 5 cm, die Wärmeleitzahl der Isolierung $\lambda_w = 0{,}036$ cal/cm s °C. Die Temperatur der strömenden Luft ist mit $t_m = 200$°C angenommen.

Es ist daraus zu erkennen, daß bei den gewählten Verhältnissen der Einfluß der Wärmestrahlung gegen den der Konvektion stark zurücktritt. Mit wachsender Luftgeschwindigkeit und damit zunehmendem Wärmeübergang am Thermometerrohr und an der Meßleitung verringert sich sowohl die Differenz zwischen Wand- und Mediumtemperatur als auch der Meßfehler. Wie zu erwarten, erhöht sich der Temperaturmeßfehler bei einem Schutzrohr mit größerer

Tabelle 37 Meßfehler $t_m - t_0$ in einer Rohrleitung bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten

v (m/s)	Ohne Isolation			Mit Isolation		
	5	10	30	5	10	30
$10^4\,\alpha_i\left[\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2\,\text{s}\,°\text{C}}\right]$	3,2	5,1	11,8	3,2	5,1	11,8
t_w (°C)	116	136	165	188	191,5	196
$10^4\,\alpha\left[\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2\,\text{s}\,°\text{C}}\right]$	15,5	21,7	40,0	15,5	21,7	40,0
$10^4\,\alpha_s$	1	1	1	1	1	1
f	0,0165 (0,119)	0,0065 (0,073)	0,00117 (0,0238)	0,0165 (0,119)	0,0065 (0,073)	0,00117 (0,0238)
g	0,0607	0,0442	0,0243	0,0607	0,0442	0,0243
$f+g$	0,0772 (0,180)	0,0507 (0,117)	0,0255 (0,0481)	0,0772 (0,180)	0,0507 (0,117)	0,0255 (0,0481)
$t_m - t_0$	6,5 (15,1)	3,25 (7,5)	0,89 (1,68)	0,92 (2,16)	0,43 (1,0)	0,10 (0,19)

Wärmeleitzahl. Die Isolierung der Rohrleitung ergibt infolge der höheren Wandtemperaturen eine beträchtliche Verringerung des Temperaturmeßfehlers (*603*).

Im allgemeinen wird der Einbaufehler eines Thermometers bei Temperaturen um oder unterhalb von 0°C zum größten Teil durch die Wärmeableitung des Schutzrohres bedingt sein, wie aus Gleichung (1/164) und Tabelle 37 hervorgeht. Die Verhältnisse ändern sich vollkommen bei der Messung hoher Temperaturen. Die hierfür fast ausschließlich benutzten Schutzrohre aus *Porzellan* oder anderen keramischen Stoffen besitzen eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit und Absorptionskonstanten zwischen 0,4 und 0,7; hierzu kommt noch, daß die Wärmeübergangszahl durch Strahlung nach Gleichung (1/159) infolge der wesentlich höheren Bezugstemperatur T_0 stark zunimmt.

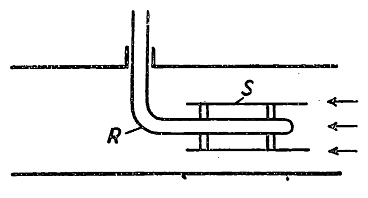


Abb. 111
Einbauthermometer mit Strahlungsschutz

Durch Einbau eines *Strahlungsschutzes* lassen sich die durch Strahlung übertragene Wärmemenge und damit der Temperaturmeßfehler beträchtlich verringern. In Abb. 111 ist für die Temperaturmessung in einer Rohrleitung die Anbringung eines einfachen Strahlungsschutzes dargestellt. Das abgewinkelte Thermometerschutzrohr R ist so eingebaut, daß dessen waagrechter Teil in Strömungsrichtung verläuft. Der zylindrische Strahlungsschutz S wird wärmeisolierend und konzentrisch an R befestigt und besteht aus blank poliertem Metall. Das Thermometerschutzrohr tritt dann nur in Strahlungsaustausch mit dem Schutzmantel S, der seinerseits mit der Rohrwandung im Strahlungsgleichgewicht steht. Die Temperatur von S liegt zwischen der des Thermometers

und der des Rohres. Da sich die Widerstände für den Strahlungsaustausch auf diese Weise addieren, verringert sich die gesamte Wärmeabstrahlung des Schutzrohres, besonders bei Schutzrohren mit geringem Emissionsvermögen, beträchtlich. Diese Wirkung läßt sich noch wesentlich durch die Verwendung mehrerer, ineinandergesteckter Strahlungszylinder erhöhen (s. § 5.63).

1.10.2 *Ausführungsformen für den inneren Einbau*

1.10.21 Allgemeines über den Einbau von Thermometern

Die im vorigen Abschnitt behandelten Einbaufehler von Thermometern sind natürlich nur in besonders einfachen Fällen rechnerisch zu erfassen. In den meisten praktisch auftretenden Fällen lassen sich aus den dort gewonnenen theoretischen Beziehungen Hinweise herleiten, deren Befolgung zu minimalen Meßfehlern führt:

a) Die Wärmeableitung des Thermometerrohres soll möglichst verhindert werden. Zu diesem Zweck muß die Wand der Rohrleitung etwa die Temperatur des Mediums annehmen, was man durch ausreichende Rohrisolation erreichen kann. Das Thermometerrohr kann außerdem thermisch isoliert in der Wand befestigt werden, um die Wärmeabfuhr an der Rohrwurzel zu verringern. Wesentlich wirksamer ist eine *Wurzelheizung*, bei der die Befestigungsstelle des Thermometerrohres an der Rohrwandung elektrisch oder durch Warmluft geheizt und somit die Wärmeableitung stark reduziert wird.

b) Durch Vergrößerung der Eintauchtiefe l wird der Einbaufehler zunächst verkleinert, strebt aber einem Grenzwert zu, da gleichzeitig bei einem längeren Rohr die für den Strahlungsaustausch verantwortliche Oberfläche zunimmt.

c) Der Einbaufehler wird um so kleiner, je größer der gesamte Wärmeübergang ist. Da die Wärmeübergangszahl α mit abnehmendem Durchmesser anwächst, die Wärmeleitung bei konstanter Wandstärke δ dem Durchmesser proportional wird, ist ein kleiner Durchmesser des Thermometerrohres von Vorteil. Durch geeignete Maßnahmen kann ferner die Anströmgeschwindigkeit und damit α noch erhöht werden.

d) Der Meßfehler wird um so kleiner, je kleiner bei strahlungsdurchlässigen Medien die Wärmeübergangszahl für die Strahlung α_s ist; d. h., das Schutzrohr sollte möglichst blank poliert, vernickelt oder verkupfert sein. Da außerdem die abgegebene Strahlungsenergie mit abnehmendem Durchmesser kleiner wird, die durch Konvektion übergehende Wärme dagegen zunimmt, können die Strahlungsverluste bei dünnen Drähten (Thermoelemente, Widerstands-Thermometer) vernachlässigt werden.

e) Durch Anbringen eines einfachen oder mehrfachen Strahlungsschutzes läßt sich der auf die Abstrahlung beruhende Meßfehler bedeutend verringern.

f) Der Wärmekontakt zwischen Schutzrohr und temperaturempfindlichem Meßteil des Thermometers muß möglichst gut sein. Das gilt vor allem für Flüssigkeitsthermometer, bei denen infolge ihrer Längsausdehnung Wärmeableitung nach außen zu befürchten ist. Zu diesem Zweck wird das Schutzrohr, soweit der temperaturempfindliche Teil reicht, mit Öl oder Metallpulver gefüllt.

1.10.22 Messung in festen Körpern

Für die Messung von Temperaturen in festen Körpern eignen sich vor allem Thermoelemente wegen der kleinen Abmessungen der Lötstelle. In einigen Fällen (eindimensionales Temperaturfeld) lassen sich auch Widerstandsthermometer anwenden. Um den Meßfehler möglichst klein zu halten, muß die Wärmeableitung an der Meßstelle durch das Schutzrohr bzw. durch die Thermoelementendrähte möglichst gering sein. Wegen des kleinen Temperaturgradienten in Metallen sind die Einbaufehler selbst bei größeren Thermometerrohren unbedeutend. Bei schlecht leitenden Stoffen verkleinert man den Temperaturgradienten an der Meßstelle durch Verstärkung der Lötstelle, Verwendung sehr dünner Elementendrähte und richtige Drahtführung, indem man diese eine lange Strecke auf einer *Isothermen* führt, wie in Abb. 112 dargestellt ist. Die Wärme wird dadurch nur an Stellen entnommen, die von der eigentlichen Meßstelle entfernt liegen, so daß der Meßfehler sehr verringert werden kann.

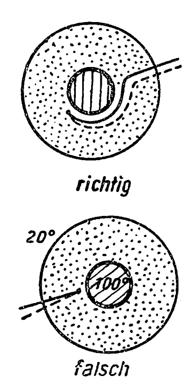


Abb. 112 Temperaturmessung im Innern eines festen Körpers

1.10.23 Temperaturmessung in Flüssigkeiten

Die Messung in Flüssigkeiten erfordert im allgemeinen keine besonderen Vorkehrungen, da 1. die Wärmestrahlung wegen der Absorption der meisten Flüssigkeiten wegfällt, 2. bereits bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten die Wärmeübergangskoeffizienten groß werden und 3. aus demselben Grund der Temperaturunterschied zwischen Rohrwand und Flüssigkeit meist sehr gering ist. Das gilt allerdings nicht mehr, wenn die Wärmeübergangszahlen innerhalb und außerhalb des Rohres vergleichbar sind, wie etwa bei einem Wärmeaustauscher (s. § 5.7). In diesem Fall nimmt die Rohrwand eine Temperatur zwischen Innen- und Außentemperatur an und gibt entsprechend Gleichung (1/164) zu größeren Meßfehlern Anlaß.

Bei der Messung von Flüssigkeitstemperaturen in Behältern muß man entweder mit Hilfe eines Rührwerkes für eine Durchwirbelung sorgen oder bei kleineren Abmessungen die Mitteltemperatur durch ein Widerstandsthermometer messen, das gleichförmig ausgespannt ist.

1.10.24 Lufttemperaturmessung

Die Messung der Raumtemperatur mit einfachen Flüssigkeitsthermometern (§ 1.23) gibt meist zu Fehlmessungen Anlaß. Infolge der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit des Thermometers und der Wand, an dem dieses befestigt ist, unterscheidet sich die Wandtemperatur von der zu messenden Raumtemperatur. Durch einen großen Abstand von der Wand und thermisch isolierte Befestigungen verringert sich dieser Fehler. Den Strahlungsfehler kann man durch Anbau eines polierten Strahlungsschutzes oder durch Vergolden oder Versilbern des Thermometergefäßes stark herabsetzen. Die Wärmeübergangszahl am Thermometergefäß läßt sich durch die Erhöhung der Luftgeschwindigkeit, z. B.

durch einen Ventilator vergrößern, wie er beim ASSMANNschen *Aspirationsthermometer* verwendet wird.

1.10.25 Gastemperaturmessung in Rohrleitungen

Bei physikalischen Messungen läßt sich der Einbau eines Thermometerschutzrohres meist nach den theoretisch abgeleiteten Regeln durchführen. Es werden schlecht leitende Schutzrohre geringer Wandstärke verwendet, deren in Strömungsrichtung liegender Teil zur Verbesserung des Wärmeüberganges mit Rippen versehen werden kann. Außerdem kann ein Strahlungsschutz angebracht sein, der elektrisch auf die zu messende Gastemperatur geheizt wird, um Strahlungsfehler zu vermeiden. Bei Verwendung dünndrähtiger Thermoelemente und Widerstandsthermometer kann auf zusätzliche Maßnahmen sogar verzichtet werden, wenn nicht besonders große Meßgenauigkeit verlangt wird.

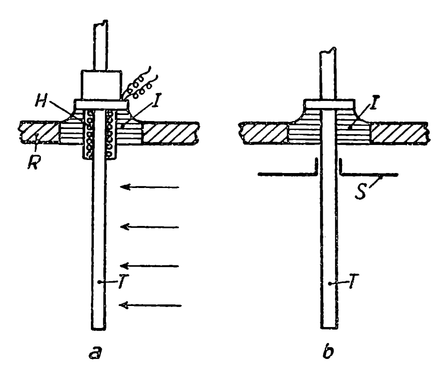


Abb. 113 Elektrische und automatische Wurzelheizung

Diese Gesichtspunkte können bei Betriebsmessungen nur zum Teil berücksichtigt werden, da bei der Auswahl des Schutzrohres Rücksicht auf die mechanische und chemische Beanspruchung genommen werden muß. Eine besondere Rolle spielt bei den technischen Ausführungen die *Wurzelheizung*, bei der die Einführungsstelle in die Rohrwandung meist elektrisch auf die mittlere Gastemperatur gebracht wird, um eine Wärmeableitung vom Thermometerkopf an die Rohrwand und die außen liegenden Schutzrohrteile zu unterbinden. In Abb. 113a ist eine *elektrische* Wurzelheizung wiedergegeben, bei der das Thermometerrohr T vom Rohr R durch eine zylindrische Buchse I isoliert wird und mit einer elektrischen Heizwicklung H versehen ist. Außer der zu messenden Temperatur muß durch ein zweites Thermometer die Wurzeltemperatur bestimmt werden. Bei der Ausführung nach Abb. 113b wird die Schutzrohrwurzel durch die heißen Gase selbst beheizt. Das in einen Isolator I eingesetzte Schutzrohr T ist mit einer oder mehreren Metallscheiben S versehen, die längs angeströmt werden und infolge ihrer großen Oberfläche und ihres guten thermischen Kontaktes mit T dieses annähernd auf die Gastemperatur aufheizen. Zugleich wirken diese Bleche als Strahlungsschutz.

Bei unreinen Gasen, z. B. Rauchgasen, ist die Verwendung von Strahlungsschutzblechen meist illusorisch, da die polierten Bleche sofort geschwärzt werden und ein hohes Absorptionsvermögen erhalten.

1.10.26 Messung hoher Gastemperaturen (*686, 687*)

Die Messung hoher Temperaturen bereitet in Gasen besondere Schwierigkeiten, ist andrerseits vor allem bei technischen Anwendungen von großer Bedeutung. Als Temperaturmeßgerät spielt hierbei das *Thermoelement* eine hervorragende Rolle.

Der bei hohen Temperaturen auftretende Strahlungsfehler nimmt bekanntlich mit abnehmendem Durchmesser des Thermoelementes ab, da die Wärmeübergangszahl durch Konvektion zunimmt und die abstrahlende Oberfläche

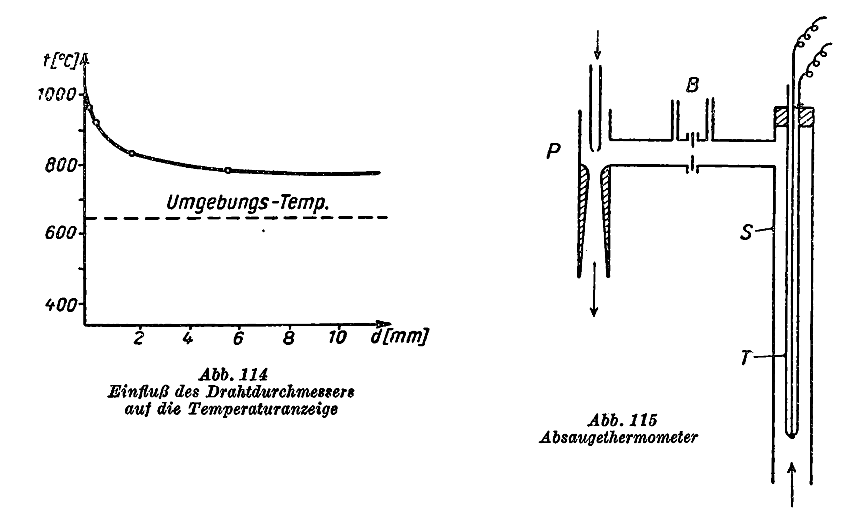


Abb. 114
Einfluß des Drahtdurchmessers auf die Temperaturanzeige

Abb. 115
Absaugethermometer

dem Drahtdurchmesser proportional ist. Ein unendlich feiner Draht würde die wahre Gastemperatur anzeigen. Mißt man daher gleichzeitig mit verschieden dicken Thermoelementen und extrapoliert auf die Dicke Null, so läßt sich hieraus die wahre Temperatur ermitteln. In Abb. 114 sind nach Kreisinger und Barkley (*566*) die Ergebnisse einer solchen Messung wiedergegeben.

Für technische Zwecke wird das *Ausblase-Thermometer* für Überdruckleitungen verwendet, das aus einem offenen, dünnen Ansatzrohr besteht und so bemessen ist, daß das heiße Gas mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 m/s austreten kann. In diesem Rohr, das thermisch isoliert befestigt ist, wird ein dünndrähtiges Thermoelement quer zur Strömungsrichtung montiert, das die wahre Gastemperatur zu messen gestattet.

Das *Absaugethermometer* wird in Leitungen und Behältern mit geringem Über- oder Unterdruck benutzt. Die in Abb. 115 dargestellte Ausführung nach Wenzl und Schulze (*973*) besteht aus dem eigentlichen Thermometerrohr T,

das konzentrisch von einem Schutzrohr S umgeben ist, das sowohl zum Absaugen des heißen Gases als auch als Strahlungsschutz dient. Mit Hilfe einer mit Preßluft betriebenen Strahlpumpe P wird das Gas über die Leitung L, in die eine Meßblende B eingebaut ist, abgesaugt, wobei die Temperaturanzeige von einer bestimmten Gasgeschwindigkeit an unabhängig von dieser wird. Durch Anbringen von Rippen und eines zusätzlichen Strahlungsschutzes am unteren Ende von T kann der Meßbereich ohne Einbuße an Meßgenauigkeit bis 1200°C erweitert werden.

Beim *Gaspyrometer* nach SCHMIDT (*830*) wird dem Thermoelement die Energie, die dieses durch Strahlung, Konvektion und Leitung abgibt, durch eine zusätzliche elektrische Heizung wieder zugeführt. In einiger Entfernung von der Meßlötstelle ist mit einem der Thermoelementendrähte ein Heizdraht verschweißt, dem ein genau bemessener Strom zugeführt wird, so daß bei Änderung der Absaugegeschwindigkeit keine Temperaturänderung mehr feststellbar ist.

Zur Bestimmung der *mittleren Gastemperatur* mit Thermoelementen und Flüssigkeitsthermometern verteilt man die Meßstellen gleichmäßig über den Rohrquerschnitt und bildet den Mittelwert aus den Einzelmessungen. Wesentlich einfacher gestaltet sich diese Aufgabe bei Verwendung eines Widerstandsthermometers, das gleichmäßig im Meßquerschnitt ausgespannt wird und unmittelbar die gewünschte Temperatur angibt.

1.10.27 Messung in schnell strömenden Gasen (*240, 635*)

Bei der Messung in sehr schnell strömenden Gasen werden die Meßfehler infolge der Wärmeableitung im Thermometer sehr klein, da sehr hohe Wärmeübergangszahlen auftreten. Andrerseits tritt ein zusätzlicher Temperaturmeßfehler auf, der darauf beruht, daß die auf den *Staupunkt* treffenden Gasmoleküle auf die Geschwindigkeit Null abgebremst werden und sich dabei erwärmen. Es läßt sich theoretisch begründen, daß nicht die volle *adiabatische Temperaturerhöhung* auftritt, die einer vollkommenen Umsetzung der kinetischen in die potentielle Energie am Staupunkt entspricht und sich aus

$$\Delta t_{ad} = \frac{w^2}{2} \cdot c_p \tag{1 169}$$

errechnet, worin w die Gasgeschwindigkeit in m/s und c_p die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Druck bedeutet. In Tabelle 38 sind für verschiedene Luftgeschwindigkeiten die Werte der adiabatischen Temperaturerhöhung angegeben.

Das Verhältnis der tatsächlich auftretenden zur adiabatischen Temperaturerhöhung $\frac{\Delta t}{\Delta t_{ad}}$ ist eine Funktion der REYNOLDS-Zahl, der PRANDTL-Zahl und der MACHschen Zahl (s. § 5,4) und hängt von der Form des angeströmten Körpers ab. Für eine längs angeströmte Platte mit laminarer Grenzschicht wurde das Verhältnis $\frac{\Delta t}{\Delta t_{ad}} = 0{,}845$ gefunden; bei turbulenter Strömung kann es bis auf 0,89 anwachsen. Für querangeströmte Zylinder aus schlecht wärmeleitendem

Material wird zwar am Staupunkt die adiabatische „Stau-Temperatur" erreicht, die Temperatur an der Ablösestelle der Strömung wird jedoch sogar niedriger als die wahre Temperatur.

Tabelle 38 Adiabatische Temperaturerhöhung von Luft

Geschwindigkeit m/s	Adiab. Temp. Erhöhung (°C)
15	0,1
25	0,3
50	1,2
100	5
150	11
200	20

Zur Messung der *Stautemperatur* wird das von ECKERT (*240*) angegebene *Hakenrohr-Thermometer* nach Abb. 116 benutzt, bei dem die Temperatur eines längs angeströmten, vernickelten Eisenzylinders A bestimmt wird. Zu diesem Zweck ist in A ein Kupferklötzchen K befestigt, in das die beiden Thermoelementendrähte D_1 und D_2 eingelötet sind. Durch die in Anströmrichtung auf das Rohr gesetzte Kappe B aus Isolationsmaterial soll eine möglichst laminare Strömung am Rohr erzielt werden.

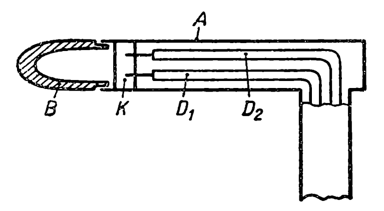




Abb. 116 Hakenrohrthermometer

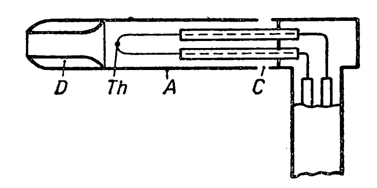


Abb. 117 Diffusorthermometer

In stark turbulenten Strömungen eignet sich das in Abb. 117 dargestellte *Diffusor-Thermometer* nach FRANZ (*283*) besser. Dieses besteht ebenfalls aus einem längs angeströmten, vernickelten Stahlrohr A, in das ähnlich wie bei einem Staurohr das Gas durch einen kurzen Diffusor D einströmen und den Meßraum durch kleine Öffnungen C am hinteren Rohrende verlassen kann. Das Thermoelement Th, das durch Isolierröhrchen gehalten wird, gibt die Temperatur des strömenden Gases einschließlich der durch den Stau hervorgerufenen adiabatischen Erwärmung an.

Von VONNEGUT (*951*) wird ein Verfahren angegeben, das unabhängig von der Anströmgeschwindigkeit nahezu die wahre Gastemperatur angibt. Das Thermometer wird in die Mitte eines Luftwirbels gesetzt, der in einem senkrecht zur Anströmrichtung stehenden Rohr mit einer in Strömungsrichtung angebrachten Öffnung erzeugt wird, wobei die einströmende Gasmenge durch eine passend bemessene Drossel abgebremst wird.

1.10.3 *Messung der Oberflächentemperatur* (*434, 947*)

Eine Reihe physikalischer Messungen erfordert die genaue Angabe der Temperatur einer an ein Gas grenzenden Oberfläche, wie z. B. bei der Bestimmung der Wärmeleit- und Wärmeübergangszahlen. Diese Aufgabe wird besonders erschwert, wenn die Wärmeleitfähigkeit des Stoffes klein und daher die Wärmeableitung durch das Thermometer vergleichbar mit dem der Meßstelle zufließenden Wärmestrom ist. Aus diesem Grunde kommen Thermometer mit räumlich ausgedehntem Meßgefäß, wie Flüssigkeits-, Dampfdruck- und Gasthermometer, hierfür meist nicht in Frage.

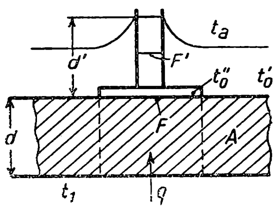


Abb. 118 Zur Messung der Oberflächentemperatur

Außerdem können Meßfehler dadurch auftreten, daß der Wärmeübergang von der Oberfläche zum Meßgerät durch isolierende Gasschichten stark beeinflußt wird.

Um die Größenordnung des Meßfehlers abzuschätzen, der bei der Messung der Oberflächentemperatur durch das Thermometer hervorgerufen wird, soll an Hand der Abb. 118 ein einfacher Fall betrachtet werden. Die Unterseite der Platte A von der Dicke d und der Wärmeleitfähigkeit λ, deren Oberflächentemperatur bestimmt werden soll, besitzt die konstante Temperatur t_1. Auf der Oberseite herrsche eine Außentemperatur t_a und eine Wärmeübergangszahl α, womit sich eine bestimmte Oberflächentemperatur

$$t_0' = \frac{t_a \cdot \alpha + \frac{t_1 \lambda}{d}}{\frac{\lambda}{d} + \alpha} \qquad (1/170)$$

einstellen wird. Das Temperaturmeßgerät soll durch ein sehr gut wärmeleitendes Plättchen mit der Fläche F symbolisiert werden, an das z. B. die Thermoelementendrähte gelötet sind, deren Querschnittsfläche F' und mittlere Wärmeleitfähigkeit λ' betragen soll. Zur Vereinfachung soll angenommen werden, daß in einem Abstand d' von der Oberfläche im Draht die Außentemperatur t_a und ein lineares Temperaturgefälle vorhanden ist. Die Wärmeübergangsverhältnisse an der Oberfläche des Plättchens sollen sich gegenüber der ungestörten Oberfläche nicht ändern. Die sich nunmehr einstellende Temperatur t_0'' an der Oberfläche ergibt sich für $F \gg F'$ aus der Wärmebilanz von zuströmender und abgeführter Wärmemenge zu

$$t_0'' = \frac{t_a \left(\alpha + \frac{\lambda' F'}{d' F}\right) + \frac{t_1 \lambda}{d}}{\frac{\lambda}{d} + \alpha + \frac{\lambda' F'}{d' F}} . \qquad (1/171)$$

Durch Subtraktion der Gleichungen (1/170) und (1/171) findet man den durch das Anbringen eines Thermometers entstandenen Meßfehler zu

$$t_0' - t_0'' = \frac{\frac{F'}{F}(t_1 - t_a)}{\frac{\alpha''}{\alpha'} + \frac{2\alpha}{\alpha'} + \frac{\alpha^2}{\alpha'\alpha''} + \frac{F'}{F}\left(1 + \frac{\alpha}{\alpha''}\right)}, \tag{1/172}$$

worin $\alpha' = \frac{\lambda'}{d'}$ und $\alpha'' = \frac{\lambda}{d}$ bedeuten. In Tabelle 39 sind die Meßfehler $t_0' - t_0''$ als Funktion von $\frac{F'}{F}$ für eine Platte angegeben, deren Unterseite auf einer konstanten Temperatur $t_1 = 120°C$ und deren Oberflächentemperatur bei einer Außentemperatur $t_a = 20°C$ gemessen wird. Bei einer konstanten Plattendicke von 2 cm sind die Angaben für Glas ($\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$ cal/cm s °C) und Eisen ($\lambda = 0{,}1$) gegeben, wobei die Wärmeübergangszahl α bei freier ($\alpha = 10^{-4}$ cal/cm² s °C) und erzwungener Konvektion ($\alpha = 10^{-3}$) in Betracht gezogen wird. Als Temperaturmeßgerät wird ein Manganin-Konstantan-Thermoelement I ($\lambda' = 0{,}05$ cal/cm s °C), bzw. ein Kupfer-Konstantan-Element II ($\lambda = 1$) verwendet.

Tabelle 39 Theoretischer Meßfehler bei der Oberflächentemperaturmessung (°C)

F'/F	Glas Therm. I $\alpha = 10^{-4}$ $d' = 10$	Glas Therm. II $\alpha = 10^{-4}$ $d' = 20$	Glas Therm. II $\alpha = 10^{-3}$ $d' = 20$	Eisen Therm. II $\alpha = 10^{-4}$ $d' = 20$ cm
0,1	28,4	74,5	35,7	9,1
0,05	16,8	63,0	27,8	4,8
0,03	10,9	52,4	21,4	2,9
0,02	7,6	43,3	16,7	1,96
0,01	3,93	28,4	10,0	0,99
0,005	2,02	20,2	5,5	0,50
0,002	0,82	8,2	2,4	0,20
0,001	0,41	4,1	1,22	0,10

Es geht daraus hervor, daß bei einer fehlerfreien Messung der Oberflächentemperatur eine Reihe von Faktoren mitwirken, die sich sowohl auf das Meßgerät selbst als auch auf die physikalischen Eigenschaften des Meßobjektes beziehen. Der Meßfehler wird offensichtlich um so größer, je kleiner die Wärmeleitfähigkeit des Objektes und die Wärmeübergangszahl α an der Oberfläche ist. Mit abnehmendem Verhältnis $\frac{F'}{F}$ und kleiner werdender thermischer Leitfähigkeit des Thermometers λ' verringert sich auch der Meßfehler erheblich. Von großer Bedeutung ist ferner, daß eine Veränderung der Wärmeübergangszahl durch das Thermometer selbst eine zusätzliche Störung hervorruft. Ein schlechter Wärmekontakt zwischen Oberfläche und Thermometer wirkt im Sinne einer Verringerung von λ und vergrößert den Meßfehler. Da mit zunehmendem d' die Wärme-

ableitung durch das Thermometer abnimmt, führt man zweckmäßig die Meßdrähte längs einer Isothermen.

Eine genaue Oberflächenmessung wird durch Aufpressen oder Kleben eines dünnen Kupferplättchens gewährleistet, an das die Lötstelle eines Thermoelementes gelötet ist, wie in Abb. 119 gezeigt wird. Bei Verwendung schlecht wärmeleitender Thermoelementendrähte (*Manganin-Konstantan*) von geringer Drahtstärke läßt sich eine erhebliche Genauigkeit erzielen. Nach dem Vorschlag von GLASER (*321*) werden die Enden der Thermoelementendrähte auf einige Zentimeter dünn ausgewalzt und die sich ergebenden Lötstellen sorgfältig auf die Oberfläche geklebt (Abb. 120). Durch diese Methode erübrigt sich die Verwendung eines besonderen Plättchens; gleichzeitig verläuft das Element in einem Bereich mit kleinem Temperaturgradienten.

Abb. 119
Messung der Oberflächentemperatur

Abb. 120
Ausgewalztes Thermoelement

Für laufende Messungen der Oberflächentemperatur verlegt man die Meßdrähte in feine Nuten in der Oberfläche und bedeckt diese mit einem Material mit der gleichen Strahlungszahl wie die zu untersuchende Fläche. Bei Metallflächen kann das Element durch eine senkrechte Bohrung isoliert von unten eingeführt und mit der Oberfläche abgeschliffen werden. Ähnliche Verfahren sind auch bei der Benutzung von Widerstandsthermometern anwendbar.

Ist die unmittelbare Messung der Oberflächentemperatur nicht durchführbar, wie z. B. bei *Isoliermaterialien*, so mißt man die Temperatur durch Thermoelemente in verschiedenen Tiefen und extrapoliert die gemessenen Temperaturen auf die Tiefe Null (*438*).

JOHNSON (*473*) hat mit sehr dünnen Thermoelementen verschiedener Durchmesser die Oberflächentemperatur an verdampfenden Wassertropfen gemessen und durch Extrapolation auf die Drahtstärke Null den Meßfehler durch Wärmeableitung eliminiert. Von STOLL (*897*) wurde ein *Thermistor-Radiometer* zur Messung der Haupttemperatur angegeben.

Für die photographische Aufzeichnung von Oberflächentemperaturen haben SASAKI und KAMADA (*818*) ein interessantes Verfahren vorgeschlagen, das schematisch in Abb. 121 dargestellt ist. Das Thermoelement *Th*, mit dem die Temperatur der Oberfläche *A* bestimmt werden soll, wird periodisch mit der Oberfläche in Berührung gebracht. Um die Enden der Thermodrähte ist eine kleine Heizwicklung *H* angebracht, die mit einem sich sinusförmig ändernden Strom beschickt wird. Dieser Sinusstrom sehr niedriger Frequenz (0,1–0,03 Hz) kann entweder mit einem periodisch veränderlichen Drehtransformator oder durch eine Induktivität *L* mit Eisenkern *E* erzeugt werden, der durch einen kleinen Motor periodisch in der Spule bewegt wird. Das schnell schwingende Registriergalvanometer *G*, das direkt an das Thermoelement angeschlossen ist,

zeichnet auf einem Filmstreifen die Temperaturänderungen auf. Durch die periodische Beheizung der Thermolötstelle schwankt deren Temperatur zwischen den Werten T_1 und T_3, die oberhalb und unterhalb der zu messenden Temperatur liegen müssen. Innerhalb einer Heizperiode wird das Thermoelement etwa 20–30 mal mit der Oberfläche in Berührung gebracht, wobei sich die Lötstelle entsprechend den Temperaturdifferenzen erwärmt oder abkühlt. Stimmt

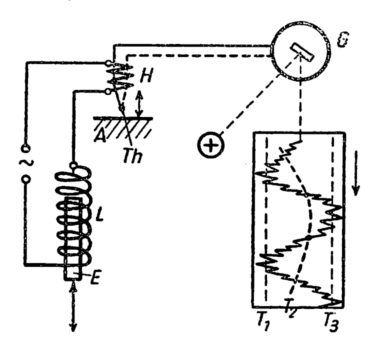


Abb. 121 Automatische Registrierung der Oberflächentemperatur

zum Zeitpunkt der Berührung die Temperatur T_2 der Lötstelle mit der zu messenden überein, so ändert sich deren Temperatur nicht und liefert bei der Registrierung einen Knotenpunkt der Oberschwingungen, die sich der periodischen Heizkurve überlagern. Der große Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß Meßfehler durch Wärmeableitung vermieden werden, da der Temperaturgradient an der Lötstelle zu diesem Zeitpunkt verschwindet. Die Verbindungslinie der Knotenpunkte der Registrierkurve liefert die zeitliche Änderung der Oberflächentemperatur.

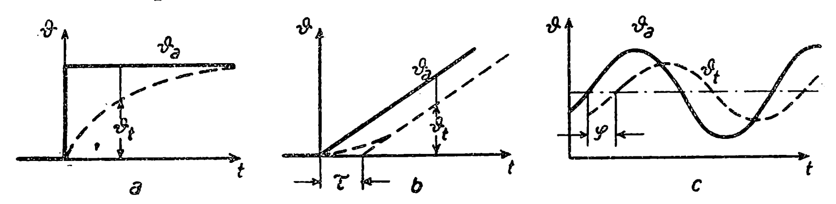


Abb. 122 Thermometerträgheit bei plötzlicher (a), steliger (b) und periodischer (c) Temperaturänderung der Umgebung

1.10.4 *Anzeigeträgheit der Thermometer* (*599*)

Neben dem Meßfehler, der beim Einbau eines Thermometers entsteht, tritt bei zeitlich sich ändernden Temperaturen durch die thermische Trägheit des Thermometers eine weitere Fehlerquelle auf.

Für die Beurteilung und experimentelle Erfassung der *Thermometerträgheit* lassen sich die drei in Abb. 122 dargestellten Fälle unterscheiden, auf die beliebig verlaufende Vorgänge zurückgeführt werden können:

a) plötzliche, einmalige Temperaturerhöhung, b) zeitproportionale Temperaturänderung, c) periodische Temperaturänderungen.

1.10.41 Einmalige, plötzliche Temperaturänderung

Ändert sich die Umgebungstemperatur sprunghaft zum Zeitpunkt $t = 0$ um den Wert ϑ_a, so wird das Thermometer einen Temperaturverlauf ϑ_t zeigen, der sich asymptotisch mit zunehmender Zeit der Umgebungstemperatur angleicht, d. h. dessen Meßfehler ϑ_f mit fortschreitender Zeit gegen Null geht. Das Verhältnis von Umgebungs- und gemessener Temperatur bezeichnet man als *Übergangsfunktion*

$$\eta = \frac{\vartheta_t}{\vartheta_a}, \tag{1/173}$$

woraus sich ein relativer Anzeigefehler

$$f = 1 - \eta = \frac{\vartheta_a - \vartheta_t}{\vartheta_a} \tag{1/174}$$

ergibt.

Unter der Annahme, daß die Wärmeleitfähigkeit des Thermometers unendlich groß ist und die dem Thermometer durch Konvektion zugeführte Wärmemenge ausschließlich dessen Wärmeinhalt vergrößert, findet man für die Übergangsfunktion den Ausdruck

$$f = \exp\left(-\frac{t \cdot O \cdot \alpha}{V \cdot c \cdot \gamma}\right) = e^{-t/\tau}, \tag{1/175}$$

worin O die Oberfläche, V das Volumen, α die Wärmeübergangszahl, c die spezifische Wärme und γ die Dichte des Thermometers darstellen. Die Größe $\tau = \frac{V \cdot c \cdot \gamma}{O \cdot \alpha}$ bezeichnet man als *Zeitkonstante* des Thermometers, die meist durch die *Halbwertzeit* $t_H = \tau \ln 2$ ersetzt wird. Das Thermometer nimmt nach der Zeit t_H die Temperatur $\frac{\vartheta_a}{2}$ ein, wie aus Gleichung (1/175) hervorgeht. Man bestimmt die Größe t_H entweder experimentell oder rechnerisch aus Einzelgrößen in Gleichung (1/175). Man findet, daß ein günstiges Verhältnis $\frac{O}{V}$ (langgestreckter Zylinder, Kühlrippen), kleine spezifische Wärme und große Wärmeübergangszahl die Zeitkonstante herabsetzen.

Bei Berücksichtigung der endlichen Wärmeleitfähigkeit λ des Thermometers weicht die Übergangsfunktion von der Exponentialfunktion merklich ab. Die gemessene Temperatur muß in diesem Falle aus dem zeitlichen Temperaturverlauf des vorgegebenen Thermometers bei einmaliger sprunghafter Erwärmung des umgebenden Mediums durch Integration der allgemeinen Differentialgleichung der Wärmeleitung berechnet werden (*34, 344*). Es ergibt sich, daß der Anzeigefehler f lediglich eine Funktion der dimensionslosen Kenngrößen $Nu = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda}$ (NUSSELTsche Kennzahl) und $Fo = \frac{a \cdot t}{L^2}$ (FOURIERsche Kennzahl) wird, worin L die für den Wärmeübergang charakteristische geometrische Ab-

messung (z. B. Durchmesser) und $a = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma}$ die sogenannte *Temperaturleitfähigkeit* ist. Diese Folgerungen gelten für unendlich lange Körper, bei denen in Längsrichtung kein Temperaturgradient vorhanden ist. Bei Thermometern mit Schutzrohr ist dessen Wärmeleitfähigkeit und der Wärmeübergang an das eigentliche Meßorgan für die Zeitkonstante von größter Bedeutung. In Tabelle 40 sind für einige Thermometer und verschiedene Medien die Halbwertzeiten angegeben.

Tabelle 40 Halbwertzeiten (s) für einige Thermometer in verschiedenen Medien

	Wasser, Metallschmelzen	strömender Dampf	ruhende Gase
Quecksilber- oder Widerstands-Thermometer ohne Schutzrohr	2–4	6–20	60–100
Thermometer mit Metallschutzrohr	2–60	10–300	100–1000
Thermometer mit Keramikschutzrohr	20–200	30–300	80–800
Widerstandsthermometer 0,1 mm Durchmesser ungeschützt	10^{-3}	10^{-2}	0,3

1.10.42 Anzeigeträgheit von Thermometern bei periodisch veränderlichen Temperaturen

Den in Abb. 122b und c dargestellten Temperaturverlauf eines Thermometers bei zeitproportionalen und periodischen Temperaturänderungen erhält man für geometrisch einfache Körper in ähnlicher Weise durch Integration der Differentialgleichungen der Wärmeleitung. GRÖBER (*374*) hat nachgewiesen, daß der relative Anzeigefehler f für die Achse oder Oberfläche eines zylindrischen Thermometers bei periodischen Temperaturschwankungen eine Funktion der Kenngrößen $\frac{\alpha^2 \cdot a \cdot t_0}{\lambda^2}$ und $\frac{a \cdot t_0}{L^2}$ wird. Für Temperaturänderungen, die zeitproportional verlaufen, hängt das Produkt aus relativem Fehler f und Zeit t nur von den Kenngrößen $\frac{\alpha^2 \cdot a}{\lambda^2}$ und $\frac{a}{L^2}$ ab. Bei periodischen Temperaturschwankungen wird das durch Gleichung (1/173) definierte Verhältnis η *Dämpfung* genannt. Bezeichnet man die Periodendauer der Temperaturschwingung mit t_0, so lautet die Differentialgleichung der periodischen Temperaturänderung

$$\tau \frac{d\Delta\vartheta}{dt} + \Delta\vartheta = \Delta\vartheta_a \sin\frac{2\pi\tau}{t_0} \tag{1/176}$$

und deren Lösung

$$\Delta\vartheta_t = \Delta\vartheta_a \cos\varphi \left(\sin\frac{2\pi t}{t_0} - \varphi\right), \tag{1/177}$$

wobei der Nacheilwinkel

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{2\pi \cdot \tau}{t_0} \qquad (1/178)$$

beträgt. Andrerseits folgt aus Gleichung (1/177) für die *Dämpfung*, d. h. für die gemessene Temperatur in bezug auf die periodisch schwankende Umgebungstemperatur

$$\eta = \frac{\Delta \vartheta_t}{\Delta \vartheta_a} = \cos\left(\operatorname{arctg} \frac{2\pi\tau}{t_0}\right). \qquad (1/179)$$

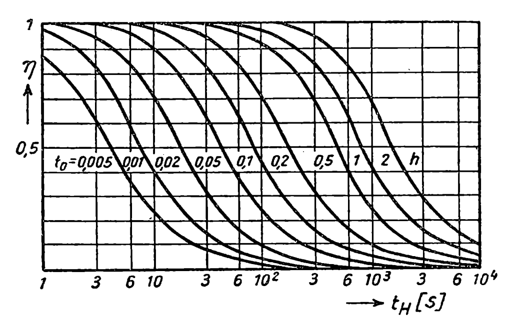


Abb. 123 Dämpfung η eines Thermometers bei periodischer Temperaturänderung

In Abb. 123 sind für verschiedene Schwingungsdauern t_0 der Temperatur die Dämpfungswerte η in Abhängigkeit von der Halbwertszeit t_H bzw. Zeitkonstanten τ aufgetragen.

1.10.43 Nacheilen von Thermometern

Wie aus Abb. 122b und c ersichtlich ist, hinkt bei zeitabhängigen Temperaturänderungen die Anzeige des Thermometers der wahren Temperatur um einen bestimmten Wert nach. Bei periodischen Temperaturschwankungen findet man den Nacheilwinkel aus Gleichung (1/178) zu $\operatorname{arctg} \frac{2\pi\tau}{t_0}$, für zeitproportionale Temperaturänderungen (Abb. 122b) beträgt die Phasenverzögerung $\varphi \cdot t = \tau$. In Abb. 124 sind für verschiedene Schwingungsdauern t_0 und Zeitkonstanten τ die dazugehörigen Phasenwinkel φ für periodische Temperaturschwankungen aufgetragen.

Die Kenntnis des Nacheilwinkels ist vor allem für die mathematische Behandlung von Temperaturregeleinrichtungen von besonderer Bedeutung (siehe § 1.83). Da die Heizleistung eines Thermostaten im Beharrungszustand gewöhnlich periodisch ein- und ausgeschaltet wird, gelten für den Temperaturfühler des Reglers die oben angegebenen Beziehungen. Die Gesamtnacheilung des Thermometers setzt sich aus der Phasenverschiebung $\varphi \cdot t$ und der „Totzeit" zwischen Heizer und Temperaturfühler zusammen, die der Strömungsgeschwindigkeit des Thermostatenmediums umgekehrt proportional ist. Aus

der Dämpfung des Thermometers ist die erforderliche Verstärkung des Heizreglers zu ermitteln.

Von KRÜGER (*571*) wurde ein stabilisierter Photozellenkompensator (s. auch § 1.353) angegeben, mit dem die Anzeigeverzögerung bei trägen Thermometern eliminiert werden kann.

Sehr schnell veränderliche Temperaturen lassen sich mit sehr dünnen Thermoelementen und Widerstandsthermometern bis 5000 Hz praktisch fehlerfrei registrieren. Nach PFRIEM (*728*) kann der Einfluß der Wärmeübergangszahl auf den Meßfehler durch eine wahlweise eingeschaltete zusätzliche Heizung berücksichtigt werden.

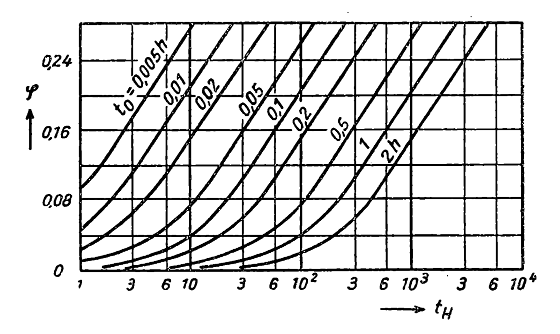


Abb. 124 Nacheilwinkel bei periodischer Temperaturänderung

1.10.5 *Temperaturmessung an rotierenden Teilen*

Für die technisch als auch physikalisch wichtige Aufgabe, an rotierenden Teilen die Temperatur zu messen, sind eine Reihe von Verfahren entwickelt worden, die sich hinsichtlich der benutzten Meß- und Übertragungsmethoden unterscheiden lassen.

1.10.51 Oberflächentemperatur an rotierenden Walzen

Das einfachste Verfahren benutzt zu diesem Zweck ein Thermoelement in Bandform, das zwischen zwei Haltern federnd gespannt und mit mäßigem Druck an die Meßstelle gepreßt wird. Diese Methode eignet sich nur für verhältnismäßig geringe Umdrehungszahlen und glatte Versuchskörper, d.h., so lange keine merkliche Reibungswärme erzeugt wird. Der Reibungsfehler läßt sich vermeiden, wenn dem bewegten Teil (Walze oder laufender Riemen) in einem Abstand von etwa 5 mm ein dünnes, geschwärztes Kupferscheibchen mit der Lötstelle eines Thermoelementes gegenübergestellt wird (*274*). Störende Luftströmungen lassen sich durch Schutzvorrichtungen vermeiden. Mit abnehmendem Abstand vom Objekt verringert sich der Einfluß des Emissionsvermögens auf den Strahlungsausgleich. Der Wärmeableitungsfehler wird automatisch mit Hilfe eines zusätzlichen Thermoelementes und eines in den Thermokreis gelegten Nebenschlusses kompensiert.

1.10.52 Übertragung durch Schleifringe

Für größere Drehzahlen und erhöhte Genauigkeitsanforderungen lassen sich Widerstandsthermometer und Thermoelemente verwenden, die mit der feststehenden Meßapparatur durch Schleifringe verbunden sind. Schleifring und Kontaktfeder sollen aus demselben Material (Kupfer, Konstantan) bestehen, um zusätzliche Thermospannungen infolge Temperaturdifferenzen im Stromabnehmer zu vermeiden. Die von BRUNNER (*119*) und MEISSNER (*635*) konstruierten und untersuchten Schleifringabnehmer zeigten bei 2000 U/min einen Meßfehler, der kleiner als 0,1° C war.

Für Messungen an schnell umlaufenden Abgasturbinen (22000 U/min) verwenden LEIST und KNÖRNSCHILD (*592*) statt der Kontaktfedern eine Kontaktzange mit zwei Kupferkohlen, die nur während der eigentlichen Messung angepreßt wurden.

Bei noch höheren Drehzahlen lassen sich die Schleifringe, sofern es die Konstruktion des Meßobjektes erlaubt, durch *Nadelkontakte* ersetzen, die sehr kleine Berührungsflächen und daher eine geringe Kontaktreibung besitzen. ECKER, BLUM und HIATT (*239*) haben auf diese Weise die Temperatur einer mit Preßluft angetriebenen Ultrazentrifuge bis zu 60000 U/min mit einem Meßfehler von maximal 0,1° C gemessen. Als Temperaturmeßgerät wurde ein *Thermistor* mit einem Widerstand von 75 kΩ bei Zimmertemperatur und einem Temperaturkoeffizienten von — 5000 Ohm/° C benutzt, dessen Widerstand in einer Brückenschaltung bei einem Strom von nur 10^{-6} A bestimmt wurde. Der Kontakt bestand aus einer mit dem Rotor umlaufenden Stahlnadel, die sich mit leichtem Druck gegen eine angebohrte und federnd im Stator gelagerte Kupferkohle preßte. Der geringe Übergangswiderstand von etwa 10 Ohm spielt gegenüber dem Thermistorwiderstand keine merkliche Rolle (*406*).

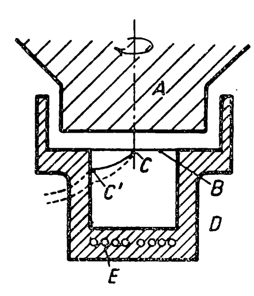


Abb. 125 Temperaturmessung durch Strahlung

1.10.53 Pyrometrische Temperaturmessung an rotierenden Teilen

Eine sehr genaue Methode zur Messung der Temperatur eines Ultrazentrifugenrotors bei Drehzahlen von 60000 U/min wurde von WAUGH und YPHANTIS (*960*) angegeben. Diese beruht auf der Messung der *Infrarotstrahlung* des Rotors und benutzt die in Abb. 125 dargestellte Meßanordnung. Die ebene Unterseite des Rotors A ist zur Vergrößerung der Emission geschwärzt. Unterhalb von A ist zentrisch ein ausgedehnter vergoldeter Messingblock D angebracht, der mit Hilfe einer Heizwicklung E aufgeheizt werden kann und dessen Temperatur durch das Thermoelement C' bestimmt wird. In geringem Abstand von der Rotorunterseite befindet sich eine dünne, geschwärzte Kupferscheibe mit dem Thermoelement C, das mit C' als Differential-Thermoelement geschaltet ist. Die in D angebrachte Ausbohrung ist mit einem sehr dünnen Cellophanfenster B abgedeckt, um den Wärmeaustausch zwischen A und C durch Konvektion zu unterbinden. Befindet sich der Messingblock auf der Bezugstem-

peratur T, der Rotor auf der Temperatur $T + \Delta T_r$, so nimmt die Kupferscheibe C eine Zwischentemperatur $T + \alpha \Delta T_r$ an, wobei $\alpha < 1$ ist und vom Emissionsvermögen und den Abständen abhängt. Da α für eine bestimmte Meßanordnung bekannt und konstant ist, läßt sich aus der Differenztemperatur ΔT_r zwischen C und C' und der Temperatur T die gesuchte Rotortemperatur ermitteln. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten die beim Anfahren und Abbremsen hervorgerufenen adiabatischen Temperaturänderungen im Rotor sehr genau bestimmt werden.

1.10.54 Kompensationsverfahren

Das oben beschriebene Verfahren bringt bei der Messung hoher Temperaturen, wie sie z.B. bei Gasturbinenschaufeln auftreten, einige Schwierigkeiten mit sich, die ihre Anwendbarkeit in Frage stellen. GNAM (*323*) hat für diesen Zweck ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem zur Temperaturmessung ein Differential-Thermoelement verwendet wird, dessen Thermokraft durch Vergleich in einem Röhrenofen bestimmt werden kann. Die in Abb.126 schematisch dargestellte

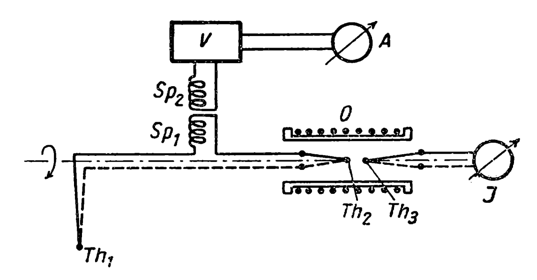


Abb. 126 Temperaturmessung an rotierenden Wellen

Anordnung zeigt das mit dem Versuchskörper umlaufende Thermoelement Th_1 und das Kompensationselement Th_2, dessen Lötstelle in der Drehachse liegt und in einem elektrischen Röhrenofen O rotieren kann. Der bei einer Temperaturdifferenz zwischen Th_1 und Th_2 erzeugte Thermostrom fließt durch die mitrotierende, eisenlose Induktionsspule Sp_1 und induziert in der feststehenden Spule Sp_2 eine Wechselspannung. Diese wird im Verstärker V verstärkt und am Spannungsmesser A abgelesen. Durch ein in unmittelbarer Nähe von Th_2 angebrachtes Vergleichsthermoelement Th_3 (aus gleichem Material) kann die im Thermostaten herrschende Temperatur mit Hilfe des Millivoltmeters J bestimmt werden. Die Ofentemperatur wird nun bei Durchführung der Messung so lange verändert, bis die in A gemessene, induzierte Spannung verschwindet. Dann entspricht die an J abgelesene Temperatur der wahren Temperatur im Thermoelement Th_1. Um Störungen des Erdfeldes auf den Induktor zu vermeiden, wird die ganze Meßanordnung magnetisch abgeschirmt.

1.10.55 Kapazitive Übertragung

Wie bereits in § 1.452 ausgeführt wurde, kann das Widerstandsthermometer in der Brückenschaltung auch mit Wechselstrom betrieben werden. Nach dem Vorschlag von Fischer und Coogan (*279*) lassen sich nach diesem Verfahren für die Messung an schnell rotierenden Teilen die Schleifringe durch Zylinder- oder Plattenkondensatoren mit sehr kleinem Elektrodenabstand ersetzen. Als Widerstandsthermometer eignet sich besonders ein hochohmiger Thermistor mit hohem Temperaturkoeffizienten; die Frequenz der Speisespannung soll wegen des großen Blindwiderstandes der Schleifringe möglichst groß sein und mindestens einige kHz betragen.

§ 2 THERMISCHE AUSDEHNUNG

2.1 Definition, Allgemeines (*233*, *634*, *943*)

Unter thermischer Ausdehnung ist die stetige, reversible Ausdehnung eines Körpers bei Änderung der Temperatur zu verstehen. Die bei chemischen Änderungen oder Phasenumwandlungen auftretenden sprunghaften Volumenänderungen von z. B. amorphen Substanzen sind davon streng zu unterscheiden.

Als *kubischer Ausdehnungskoeffizient* γ_T bei der Temperatur T und dem Druck p wird der Ausdruck

$$\gamma_T = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2/1}$$

definiert, wobei V_0 das Volumen bei 0°C ist. Für *ideale Gase* wird nach Gleichung (1/19) $\gamma = \frac{1}{T_0} = 0{,}00366$ unabhängig von der Temperatur und dem Druck. Zwischen dem durch Gleichung (1/15) definierten *Spannungskoeffizienten* $\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, dem Ausdehnungskoeffizienten γ und dem *Kompressibilitätskoeffizienten* $\varkappa = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ besteht der Zusammenhang

$$\gamma = p_0 \cdot \beta \cdot \varkappa. \tag{2/2}$$

Als *mittlerer* Volumenausdehnungskoeffizient γ_{12} zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 wird der Ausdruck

$$\gamma_{12} = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1}$$

bezeichnet. Ändert sich während der thermischen Ausdehnung der Druck, so ergibt sich aus Gleichung (2/1) die Beziehung

$$\frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dT} = \frac{1}{V_0}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{dp}{dT}\right] = \gamma - \varkappa \cdot \frac{dp}{dT}. \tag{2/3}$$

Durch Integration von Gleichung (2/1) findet man das Volumen bei der Temperatur T zu

$$V = V_0\left(1 + \int_{T_0}^{T} \gamma \, dT\right). \tag{2/4}$$

2.2 Ausdehnung fester Körper

2.21 *Grundsätzliches, GRÜNEISENsche Regeln*

Während bei Gasen und Flüssigkeiten infolge der großen Beweglichkeit ihrer Moleküle nur der Volumenausdehnungskoeffizient gemessen werden kann, hängt die thermische Ausdehnung des Festkörpers im Falle eines Einkristalls von der Orientierung ab. Betrachtet man die Länge l in einer bestimmten Achsrichtung, so definiert man den *linearen Ausdehnungskoeffizienten* durch die Beziehung

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dT}, \tag{2/5}$$

wenn l_0 die Ausgangslänge und dl die Längenänderung bedeutet. Den kubischen Ausdehnungskoeffizienten γ erhält man für *isotrope* Körper aus

$$\gamma = 3\,\alpha, \tag{2/6}$$

wenn die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden. Im allgemeinsten Fall eines trisymmetrischen Kristalls unterscheiden sich die Ausdehnungskoeffizienten längs der drei Achsen; aus einer Kugel wird bei Erwärmung ein dreiachsiges Ellipsoid. Die thermische Ausdehnung in den drei Achsrichtungen bezeichnet man als *Hauptausdehnungskoeffizienten*, aus denen für beliebige Richtungen der Ausdehnungskoeffizient berechnet werden kann.

Für die *kubische* Kristallstruktur ist die Wärmeausdehnung nach allen drei Raumrichtungen die gleiche, d.h. isotrop; für sie gilt daher Gleichung (2/6). Für Körper mit hexagonaler, trigonaler und tetragonaler Gitterstruktur ergibt sich

$$\gamma = 2\alpha_x + \alpha_z \tag{2/7}$$

und für rhombische, monokline und trikline Kristalle

$$\gamma = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z, \tag{2/8}$$

wenn mit α_x, α_y und α_z die Hauptausdehnungskoeffizienten in den drei thermischen Hauptrichtungen bezeichnet werden. Für eine beliebige Richtung, die mit den Hauptachsen die Winkel φ_x, φ_y und φ_z einschließt, gilt die Beziehung

$$\gamma = \alpha_x \cos^2 \varphi_x + \alpha_y \cos^2 \varphi_y + \alpha_z \cos^2 \varphi_z, \tag{2/9}$$

die sich für die hexagonalen, trigonalen und tetragonalen Systeme zu

$$\gamma = \alpha_x \sin^2 \varphi_x + \alpha_z \cos^2 \varphi_z \tag{2/9a}$$

vereinfacht.

Für die theoretische Behandlung der thermischen Ausdehnung kann man vom MIEschen Ansatz für die potentielle Energie zweier Gitterbausteine

$$\Phi(r) = -Ar^{-m} + Br^{-n} \tag{2/10}$$

ausgehen, der für die Gleichgewichtslage $r = r_0$ ein nichtsymmetrisches Kraftgesetz und bei Erwärmung eine Gitterausdehnung liefert. GRÜNEISEN konnte

an Hand dieses einfachen Modells nachweisen, daß der lineare Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \text{const} \cdot C_v \tag{2/11}$$

wird, d.h. denselben Temperaturverlauf wie die spezifische Wärme C_v aufweist. Die zweite GRÜNEISENsche Regel gibt über den Wert der Konstanten in Gleichung (2/11) Aufschluß und lautet

$$3\alpha = -\frac{C_v \cdot \varkappa}{V} \cdot \frac{m+n+3}{6} = \frac{C_v \varkappa}{V} \cdot \eta, \tag{2/12}$$

worin m und n die Exponenten des MIEschen Potentialgesetzes sind. Da m und n innerhalb eines weiten Temperaturbereiches konstant sind und die Kompressibilität $\varkappa$ sich bei tiefen Temperaturen nur wenig ändert, wird der kubische Ausdehnungskoeffizient 3α für sehr tiefe Temperaturen dem DEBYEschen T^3-Gesetz gehorchen (s. § 3.21).

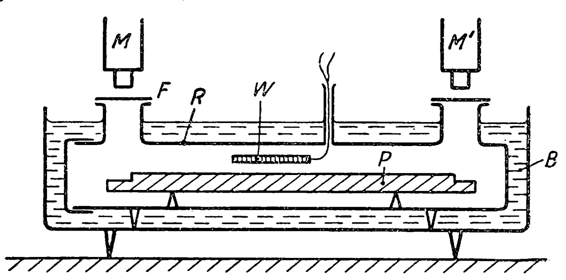


Abb. 127 Messung der thermischen Ausdehnung mit dem Komparator

Vergleichende Messungen von BIJL und PULLAN (*289*) an einfachen Festkörpern und von BIJL (*290*) zeigen, daß der Faktor η in Gleichung (2/12) entsprechend der GRÜNEISENschen Theorie bis herab zu etwa $0{,}3\,\frac{T}{\Theta}$ tatsächlich konstant ist, wobei Θ die DEBYEsche charakteristische Temperatur des untersuchten Stoffes bedeutet.

2.22 *Mechanische Dilatometer* (*234*)

Unter den verschiedenen Verfahren zur Messung der thermischen Ausdehnung nehmen die unmittelbaren Meßmethoden eine bevorzugte Stellung ein, da nur diese frei von Bezugswerten sind. Es handelt sich dabei um die genaue Messung kleiner Längenänderungen, die bereits in Bd. I/1, § 2.5 zum Teil besprochen wurde.

2.221 Komparatorverfahren

Der zu untersuchende Stab wird meist unter zwei Meßmikroskope eines Transversal-Komparators (s. Bd. I) gelegt, wie das nach SCHEEL und HEUSE (*823*) in Abb. 127 vereinfacht dargestellt ist. Der Stab P befindet sich in einem Rohr R, das zur Beobachtung der Strichmarken mit zwei Fenstern F versehen

ist. Das Rohr ist von einem Flüssigkeitsbad B umgeben; die Temperatur der Probe wird mit dem Widerstandsthermometer W bestimmt. Mit Hilfe der beiden Meßmikroskope M und M' werden die Längenänderungen festgestellt. In Messungen bei hohen Temperaturen wird das Flüssigkeitsbad durch einen Röhrenofen ersetzt, der ebenfalls seitliche Ansätze zur Beobachtung enthält. Die Erwärmung metallischer Proben läßt sich für hohe Temperaturen bequem elektrisch durchführen, wobei als Probe ein dünnes Band benutzt wird, das gleichzeitig als Heizleiter dient.

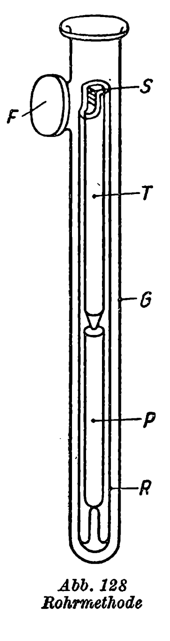


Abb. 128
Rohrmethode

Hierher gehört auch das zuerst von Henning (*393*) vorgeschlagene *Rohr-* oder *Einschlußverfahren*, das in Abb. 128 wiedergegeben ist. Die stabförmige Probe P ruht auf einer Spitze im Vergleichsrohr R, das meist aus Quarzglas besteht. Auf das eben geschliffene obere Ende von P wird ein Taster T aus Quarzglas aufgesetzt. Vergleichsrohr und Taster sind am oberen Ende eben abgeschliffen und mit einer Strichteilung S versehen. Die ganze Meßvorrichtung wird für Präzisionsmessungen von einem zylindrischen Glas- oder Quarzgefäß G umschlossen, das mit einem Planfenster F versehen ist. Die Relativverschiebung der beiden Teilungen wird mit einem Okularmikrometer gemessen, das auf etwa 1 μ genau abzulesen gestattet. Die verschiedenen Versuchstemperaturen werden erzielt, indem man die Meßanordnung in geeignete Flüssigkeitsbäder oder in einen elektrischen Röhrenofen bringt. Das Verfahren eignet sich für einen Temperaturbereich zwischen -270 und $+1200°$ C; es liefert allerdings nur Differenzwerte zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten von *Quarz* bzw. *Glas* und dem Probestab. Ebert (*236*) hat nach dieser Methode den Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes von Luft auf die thermische Ausdehnung gemessen, wobei das Rohr G mit Luft bekannter Feuchte (s. § 7.2) gefüllt wurde.

Mit Hilfe ähnlicher Meßmethoden haben Schuch und Laquer (*837*) die Wärmeausdehnung von *Uran* bei sehr tiefen Temperaturen und Lement, Roberts und Averbach (*593*) *Quarz* und verschiedene *Invarstähle* untersucht.

2.222 Hebel- oder Spiegelmethode

Bei diesem Verfahren wird ein Ende des Versuchsstabes festgelegt, während das andere gegen einen kurzen Hebel drückt, an dem ein leichter Zeiger oder ein Spiegel befestigt ist. Bezeichnet man die wirksame Hebellänge mit a, die Stablänge mit l, so ergibt sich aus der Spiegelablesung im Abstand A die thermische Ausdehnung zu

$$\alpha = \frac{2a}{A \cdot l(t - t_0)} s, \tag{2/13}$$

wenn mit s der Ausschlag auf der Skala bezeichnet wird.

Diese Methode wird zu einer relativen, wenn das feste Stabende und der Hebeldrehpunkt durch ein Material mit bekanntem Wärmeausdehnungskoeffi-

zienten, wie z.B. Invar, Jenaer Glas oder Quarzglas, verbunden sind und dieselbe Temperatur wie die Probe besitzen. Bekannte Apparate dieser Art wurden von GERDIEN und JUBITZ (*304*) und FRIVOLD (*288*) konstruiert und ermöglichen eine Meßgenauigkeit von etwa 10^{-5}.

An Stelle von Spiegel oder Hebel wird für technische Messungen eine Meßuhr auf das Vergleichsrohr aufgesetzt, während das obere Ende des Probestabes gegen den Fühlstift drückt.

Für Messungen bei tiefen Temperaturen wurde von MICHELS, WASSENAAR und ZWIETERING (*659*) eine Spiegelanordnung benutzt, deren Aufbau in Abb. 129 dargestellt ist. Zwei Stahlprismen S, auf die zwei totalreflektierende Glasprismen G gekittet sind, ruhen mit je einem Schneidenpaar und einer Spitze auf den ebenen Oberflächen der beiden Zylinder P und R. Die Meßprobe P von zylindrischer Gestalt steht mit der Vergleichsprobe R (Hohlzylinder) auf einer ebenen Platte. Durch einen senkrecht einfallenden Lichtstrahl, der an den zwei Prismen reflektiert und um den vierfachen Betrag des Drehwinkels *eines* Prismas abgelenkt wird, erfolgt die Messung der Längenänderung bei veränderlicher Temperatur. Die Eichung wird mit Endmaßen (s. Bd. I/1, § 2.23) vorgenommen. Für die Messung bei tiefen Temperaturen werden Probe und Vergleichszylinder mit aufgesetzter Meßanordnung in einen Kryostaten gebracht, der mit trockenem Wasserstoff gefüllt ist.

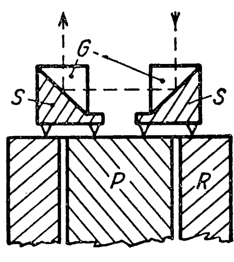


Abb. 129 Spiegelmethode

Besonders große Meßempfindlichkeit läßt sich erzielen, wenn man den Fühlhebel durch kleine Rollen oder rautenförmige Stahlprismen ersetzt und auf deren Achse die Beobachtungsspiegel setzt.

2.223 Elektrische Messung der Längenänderung

Zu den mechanischen Methoden müssen auch die Apparate gerechnet werden, bei denen die thermische Ausdehnung mit Hilfe empfindlicher elektrischer Verfahren bestimmt wird. Grundsätzlich lassen sich die meisten „Ultramikrometer" (s. Bd. I/1, § 2.5) hierfür verwenden. Spezielle Meßverfahren für Wärmeausdehnungsmessungen wurden von BIJL und PULLAN (*71*), VANDERMAN (*944*) und SCHRECK (*835*) angegeben.

Das erste dieser Dilatometer ist vereinfacht in Abb. 130 dargestellt. Auf einer optisch ebenen Quarzplatte Q ist zentrisch die oben abgerundete Probe P und ein Vergleichszylinder V aus reinstem Kupfer angebracht. Die plattenförmige Gegenelektrode E, die durch zwei an den Rändern eingespannte und ausgeglühte Membranen M aus Phosphorbronze genau parallel geführt wird, ruht mit konstantem Druck auf der Versuchsprobe P. Gegenelektrode und die polierte Stirnseite des Kupferzylinders V bilden eine vom gegenseitigen Abstand abhängige Kapazität, die im Schwingungskreis eines COLPITT-Oszillators der Frequenz 3 MHz liegt. Durch Vergleich mit einem Hochfrequenzgenerator konstanter Frequenz läßt sich die mit der Temperatur veränderliche Kapazität und daraus die relative Längenänderung bestimmen. Die gesamte Apparatur ist

in einem Metallbehälter *A* untergebracht; die Zuleitungen zum Meßkondensator müssen sorgfältig abgeschirmt werden. Bei einem Plattenabstand von etwa 0,5 mm und einer Probenlänge von etwa 2 cm sind Relativänderungen von 10^{-6} meßbar. Mit dieser Methode sind Messungen zwischen Zimmertemperatur und 20° K an *Kupfer*, *Aluminium* und *Diamant* durchgeführt worden.

Eine prinzipiell ähnlich aufgebaute Apparatur wird von SCHRECK (*835*) beschrieben, die sich vor allem für die Messung der thermischen Ausdehnung bei *hohen* Temperaturen eignet. Der Prüfling wird dabei waagerecht zwischen zwei Spitzen eingesetzt, von denen die bewegliche die ebene Platte eines Kondensators verschiebt. Die Messung der sehr geringen Kapazitätsänderungen wird in gleicher Weise wie oben vorgenommen.

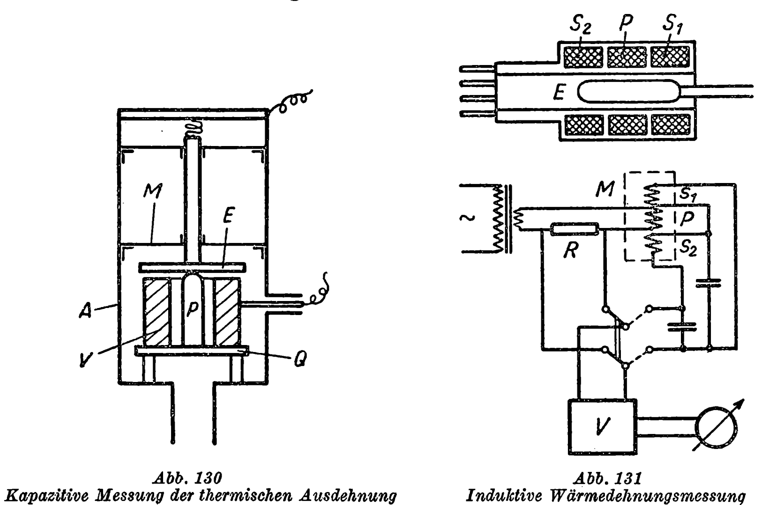


Abb. 130
Kapazitive Messung der thermischen Ausdehnung

Abb. 131
Induktive Wärmedehnungsmessung

Das kapazitive Verfahren eignet sich wie die meisten elektrischen Methoden zur Messung nichtelektrischer Größen natürlich auch zur Fernanzeige. Von VANDERMAN (*944*) wird ein induktiver Geber beschrieben, der zur Fernmessung der thermischen Ausdehnung von *radioaktiven Stoffen* besonders ausgebildet ist. Die Apparatur besteht aus zwei ineinandergesteckten Quarzrohren, zwischen denen der Probestab in Spitzen gehalten wird. In ähnlicher Weise wie bei der Rohrmethode (s. S. 192) wird die Wärmeausdehnung aus der Relativverschiebung der oberen Rohrenden bestimmt. Mit dem Außenrohr ist die in der Schaltung Abb. 131 gezeigte Induktivität *M* fest verbunden, die aus einer Primärspule *P* und den beiden gegeneinander geschalteten Sekundärspulen S_1 und S_2 besteht. Der auf die Versuchsprobe aufgesetzte Quarzstab trägt am oberen Ende einen geschlitzten Eisenzylinder *E*, der in der Mittelstellung den von der Erregerspule *P* herrührenden magnetischen Fluß gleichmäßig auf beide Sekundärwicklungen verteilt. Die Primärspule wird über einen Transformator in Serie mit einem Normalwiderstand *R* mit Wechselstrom von 50 Hz gespeist. Die in den Sekundärspulen induzierte Differenzspannung wird mit dem Röhrenvoltmeter *V* gemessen, das zur Kontrolle des Primärstromes auf den Wider-

stand R umgeschaltet werden kann. Durch geeignete Abmessungen von Spulen und Eisenkern läßt sich ein linearer Zusammenhang von Dehnung und Meßspannung erreichen. Bei einem Primärstrom von 85 mA entspricht eine Spannungsänderung von 0,1 mV einer Verschiebung von $5 \cdot 10^{-5}$ cm, was bei einer Probenlänge von 10 cm einer Wärmedehnung von $5 \cdot 10^{-6}$ gleichkommt.

2.23 *Interferometrische Methoden*

Die interferometrische Methode, die zur Messung kleiner Längenunterschiede von Endmaßen benutzt wird (s. Bd. I/1, § 2.42), läßt sich mit Vorteil zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung fester Stoffe heranziehen. Das zuerst von FIZEAU vorgeschlagene Verfahren wurde von PULFRICH (*758*) zu einem leistungsfähigen Interferenz-Dilatometer weiterentwickelt, das schematisch in Abb. 132 dargestellt ist. Auf der ebenen Quarzgrundplatte G befindet sich der zylindrische Probekörper P von etwa 1 cm Höhe, dessen Stirnflächen geschliffen sein müssen. Ein Ring R aus Quarz von etwas größerer Dicke umgibt P und wird von einer ebenfalls aus Quarz bestehenden Deckplatte D abgeschlossen. Da der Ring R schwach keilförmig geschliffen ist, entstehen bei der Reflexion des senkrecht auf D einfallenden monochromatischen Lichtbündels an der Oberseite von P und der unteren Fläche von D parallele Interferenzstreifen, die in einem auf die Unterseite der Deckplatte D scharf eingestellten Fernrohr beobachtet werden.

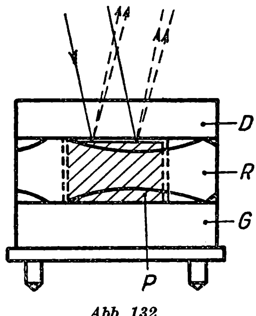


Abb. 132
PULFRICH-Dilatometer

Dehnt sich bei einer Temperaturerhöhung der Probezylinder mehr als der Quarzring aus, so wandern die Interferenzstreifen im Gesichtsfeld aus, wobei einem Streifenabstand, d. h. einem Gangunterschied von 1 λ eine Ausdehnung des Zylinders von 0,5 λ entspricht. Um das Auswandern der Streifen leicht beobachten und Bruchteile von Streifenbreiten abschätzen zu können, wird auf die Unterseite der Deckplatte D eine Ringmarke eingeätzt.

Da bei sorgfältiger Beobachtung und kleinem Keilwinkel noch 2% einer Streifenbreite abgeschätzt werden können, ergibt sich im Fall eines Kupferzylinders von 1 cm Höhe und Natriumlicht der Wellenlänge 0,59 μ bereits für eine Temperaturänderung von nicht ganz 2°C eine Verschiebung um eine Streifenbreite. Bei einer Temperaturerhöhung von 20° läßt sich demnach der Ausdehnungskoeffizient auf 0,2% genau bestimmen.

Für sehr genaue Messungen muß die optische Dichte der Gasschicht zwischen P und der Unterseite von D berücksichtigt werden, was besonders bei Beobachtungen bei tiefen Temperaturen eine Korrektur erfordert. Zur genauen Ausmessung des Bruchteils ganzer Streifenbreiten wird ein Fadenmikrometer benutzt, dem ein drehbares Umkehrprisma vorgeschaltet wird, um die Streifen in die Richtung der Meßmarke drehen zu können. Bei großen Temperaturänderungen ist das Zählen der auswandernden Streifen mühsam und kann ähnlich wie beim Interferenzkomparator durch gleichzeitige Anwendung mehrerer bekannter Wellenlängen erleichtert werden.

Zur Bestimmung der Wärmeausdehnung bei tiefen Temperaturen eignet sich eine Versuchsanordnung, die schematisch in Abb. 133 dargestellt ist. Das Meßtischchen *M* mit dem zu untersuchenden Probekörper wird durch dünne Neusilberstützen *N* innerhalb des Meßgefäßes *G* gehalten. Ein weites dünnwandiges Neusilberrohr *R* dient zur Befestigung des Topfes am Kryostatendeckel und erlaubt den Eintritt des monochromatischen Lichtbündels. Es ist durch eine planparallele Glasplatte *P* gasdicht verschlossen, auf die das totalreflektierende Prisma *T* zur Umlenkung des Strahlenbündels gesetzt ist. Die Meßanordnung befindet sich in einem passenden DEWAR-Gefäß, das entsprechend der gewünschten Versuchstemperatur mit flüssigem Sauerstoff, Wasserstoff oder Helium gefüllt ist. Durch eine Gaszuleitung wird das Gefäß mit Wasserstoff oder Helium von geringem Druck gefüllt, um einen guten Wärmekontakt zwischen Badflüssigkeit und Meßapparatur zu sichern; zur Temperaturmessung dient ein Platin-Widerstandsthermometer *W*.

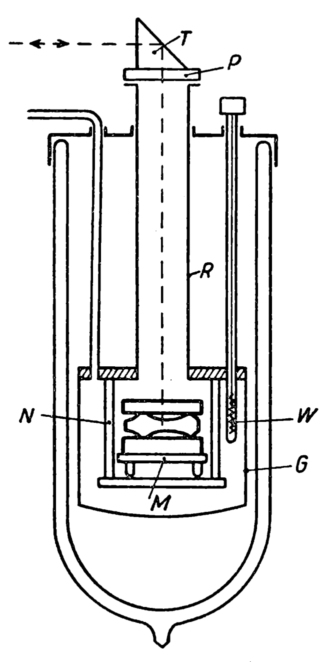


Abb. 133 PULFRICH-Dilatometer bei tiefen Temperaturen

Zur Berechnung der Wärmeausdehnung des Probekörpers muß die des amorphen Quarzrings *R* (in Abb. 132) genau bekannt sein. Zu diesem Zweck wird der Probekörper entfernt, und es werden die Interferenzen des an der Grundplatte *G* und der Unterseite der Deckplatte *D* reflektierten monochromatischen Lichtbündels beobachtet (*805*).

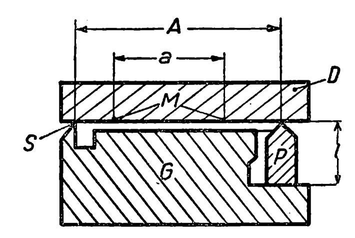


Abb. 134 Interferometer nach PRIEST

ARNULF (*28*) hat das Interferenz-Dilatometer mit einer optischen Registriervorrichtung versehen, die das Abzählen der Streifen ersetzt und ein genaues Ausmessen der Bruchteile des Streifenabstandes erlaubt. Zu diesem Zweck wird am Ort der Interferenzerscheinung in Richtung der Streifen eine photographische Platte langsam vorbeibewegt.

Von WORK (*998*) wurde eine Registriereinrichtung für das PULFRICH-Interferometer angegeben, bei der die im Gesichtsfeld vorbeiwandernden Interferenzstreifen mittels Photozelle und Verstärker gezählt werden.

Einen prinzipiell anderen Weg hat PRIEST (*754*) beschritten, indem er zur Bestimmung der Ausdehnung des Probekörpers interferometrisch den Keilwinkel zwischen der Deckplatte und der ebenen Grundplatte mißt. Die hierfür

benutzte Einrichtung ist schematisch in Abb. 134 wiedergegeben. Die Deckplatte D liegt einerseits auf der Spitze des Probekörpers P auf und andrerseits auf der Schneide S der Grundplatte G. Zwischen den in die Unterseite von D geritzten Strichmarken M vom Abstand a erscheinen bei einer Längsausdehnung Δl des Probekörpers n zusätzliche Interferenzstreifen. Der Ausdehnungskoeffizient berechnet sich daraus zu

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \frac{n}{\Delta T \cdot l} \cdot \frac{A}{a} \cdot \frac{\lambda}{2},$$

wenn l die Probenlänge, λ die benutzte Wellenlänge und A der Abstand der Probenspitze von der Schneidenkante ist.

Zu den interferometrischen Verfahren ist ebenfalls eine Meßanordnung zu rechnen, die von FRASER und HOLLIS-HALLETT (*284*) zur Messung der thermischen Ausdehnung von Metallen bei sehr tiefen Temperaturen benutzt wurde. Die zu untersuchende optisch ebene Probeplatte M wird mit 500 Strichen/cm versehen und als Gitter in einer LITTROW-Anordnung verwendet, wie Abb. 135 zeigt. Dieses Gitter wird im Kryostatengefäß A, das gasdicht durch die Kollimatorlinse L verschlossen ist, justiert. Der halbdurchlässig versilberte Spiegel S dient zur Beleuchtung durch die Spektrallampe O; das Linienspektrum wird auf dem Schirm F entworfen und visuell ausgemessen. Da der Abstand zweier Spektrallinien dem Strichabstand (Gitterkonstante) umgekehrt proportional ist, ergibt sich die Wärmeausdehnung zu $\Delta T \cdot \alpha = \frac{\Delta l}{l} = -\frac{\Delta x}{x}$, wenn Δx die Änderung des Abstandes x zweier Linien bedeutet.

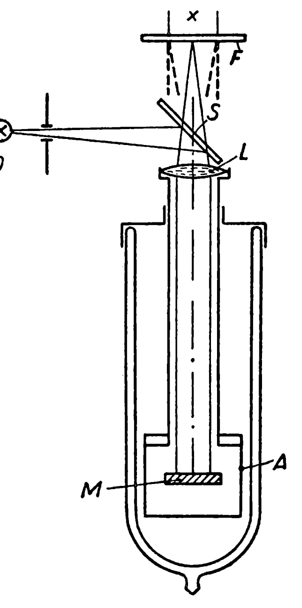


Abb. 135 Messung der thermischen Ausdehnung durch Gitterinterferometer

2.24 *Bestimmung der Dichte*

Wie aus der Definition des kubischen Ausdehnungskoeffizienten nach Gleichung (2/1) folgt, läßt sich dieser aus Dichtemessungen bei verschiedenen Temperaturen (s. Bd. I/1, § 6) entsprechend

$$\gamma = -\frac{1}{\varrho}\left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right) \qquad (2/14)$$

ermitteln. Hierzu eignen sich die meisten Methoden der Dichtebestimmung, wie Wägeverfahren, hydrostatische Wägung, u. a.

Besonders für Untersuchungen bei hohen Temperaturen besitzt dieses Verfahren Vorteile gegenüber den linearen Dilatometern. Nach der Auftriebsmethode mißt man den Auftrieb des Probekörpers in Schmelzen, deren Dichte durch Vergleichsmessungen mit einem Senkkörper aus Quarz als Funktion der Temperatur bekannt sein muß. In einem Temperaturbereich zwischen 700 und 1200°C hat sich eine Schmelze von KCl und NaCl bewährt.

Bekkedahl (*52*) gibt ein einfaches Volumendilatometer an, das auch für Flüssigkeiten geeignet ist, wenn als Verdrängerkörper Quarzglas verwendet wird. Das Dilatometer besteht aus einem Glasgefäß, in das der (nach Dichte und Volumen bekannte) Probekörper eingeschmolzen wird. Das verbleibende Volumen wird evakuiert und mit Quecksilber gefüllt, dessen Kuppe in einer Glaskapillaren abgelesen wird. Aus der Verschiebung des Quecksilbermeniskus wird nach Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung des Quecksilbers und des Gefäßes die des Probekörpers berechnet. Die erreichbare Genauigkeit soll $2 \cdot 10^{-4}$ betragen.

2.25 *Röntgenographische Verfahren*

Die röntgenographische Feinstrukturuntersuchung an festen Körpern liefert bei bekannter Indizierung der Streulinien die *Gitterkonstante* der Elementarzelle. Die mit großer Genauigkeit bestimmbare Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Temperatur entspricht bei isotroper thermischer Ausdehnung der thermischen Ausdehnung des Materials.

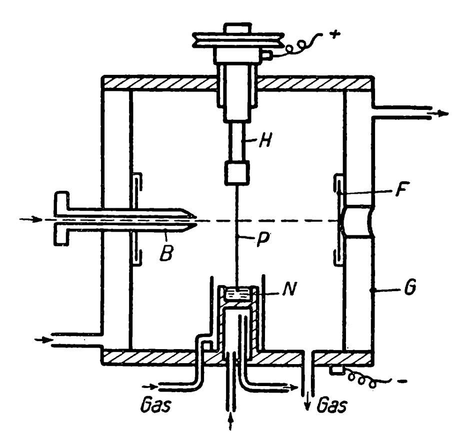


Abb. 136 DEBYE-SCHERRER-Kamera zur Messung der thermischen Ausdehnung

Besonders geeignet ist hierfür die Debye-Scherrer-Methode, wie sie von Becker (*48*) zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung von Metalldrähten angewandt wurde. Die Kamera besteht, wie in Abb. 136 vereinfacht dargestellt ist, aus dem doppelwandigen, gekühlten Gehäuse G, an dessen Innenwand der Film F befestigt wird. Die zu untersuchende Probe P in Drahtform wird zentrisch im oberen Halter H eingespannt und kann langsam durch einen Schnurtrieb um ihre Achse gedreht werden. Das untere Probenende taucht in ein mit Quecksilber gefülltes, wassergekühltes Näpfchen N. Durch die isoliert am oberen Gehäusedeckel angebrachte, drehbare Halterung wird mittels Schleifring der Heizstrom übertragen, der zur Erwärmung der Probe dient. Der monochromatische Röntgenstrahl wird durch die Rohrblende B gebündelt; die Kammer selbst wird von inertem Gas durchspült.

Durch geeignete Abänderung der Apparatur ist prinzipiell auch eine Untersuchung bei tiefen Temperaturen möglich; bei sehr tiefen Temperaturen scheint sich die Anwendung von *Elektroneninterferenzen* auf dünne Metallschichten besser zu bewähren.

Von STRAUMANIS (*901*) wird die Anwendung seiner bekannten „asymmetrischen Methode" auf Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten beschrieben. WILSON (*993*) gibt eine neuartige DEBYE-SCHERRER-Kamera an, mit der die Wärmeausdehnung von *Kupfer* zwischen 0 und 650°C bestimmt wurde. Von BASINSKI, HUME-ROTHERY und SUTTON (*40*) wurde die Gitterkonstante von sehr reinem *Eisen* in einer Unicam-Hochtemperaturkamera zwischen 20 und 1502°C gemessen.

Die röntgenographischen Verfahren besitzen nicht den Grad der Genauigkeit, der bei den anderen Methoden zu erreichen ist. Von Vorteil wird oft die Möglichkeit empfunden, an bereits fertigen Stücken zerstörungsfrei die thermische Ausdehnung messen zu können.

2.26 *Spezielle Verfahren*

Für elektrisch leitende Stoffe hat RETZOW (*770*) ein einfaches Verfahren zur Messung der Wärmeausdehnung angegeben, dessen Prinzip dem Aufbau eines Hitzdrahtinstrumentes entspricht. Der etwa 10 cm lange Draht wird zwischen zwei Klemmbacken eingespannt und in der Mitte durch ein kleines Gewicht beschwert. Wird der Draht durch einen Heizstrom erwärmt, so dehnt sich dieser, wobei sich das Gewicht um einen leicht meßbaren Betrag senkt. Zur exakten Messung wird der Aufhängefaden des Gewichts um eine in Spitzen gelagerte dünne Achse geschlungen, die einen Beobachtungsspiegel trägt. Ist für das Drahtmaterial der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes bekannt, so läßt sich aus dem gemessenen Widerstand gleichzeitig die Temperatur ermitteln. Diese sehr bequeme Methode liefert nur dann brauchbare Ergebnisse, wenn Luftstörungen vermieden werden.

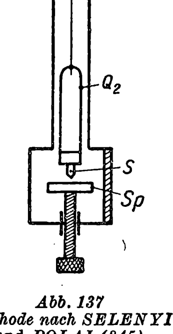


Abb. 137
Methode nach SELENYI und POLAI (845)

Eine ähnlich wirkende Meßeinrichtung wird von APBLETT und PELLINI (*27*) beschrieben, die eine der Klemmbacken an einer elastischen Feder befestigen und deren Durchbiegung elektrisch (s. § 2.223) bestimmen. Die Apparatur zeichnet selbsttätig die Längenänderung über der mit einem Thermoelement gemessenen Temperatur auf.

Die Wärmeausdehnung nichtleitender *Fäden* und *Fasern* läßt sich mit einem von SELENYI und POLAI (*845*) beschriebenen Gerät feststellen, das vereinfacht in Abb. 137 dargestellt ist und gewissermaßen die Umkehrung des in § 2.221 beschriebenen Rohrverfahrens darstellt. Der zu untersuchende Faden oder Draht P wird durch feine Bohrungen in den Enden der dünnen, konzentrischen Quarzrohre Q_1 und Q_2 gezogen, so daß das kurze Innenrohr Q_2 berührungsfrei innerhalb von Q_1 hängt. An Q_2 ist eine Schneide S zur Messung der Ausdehnung

befestigt, deren Spiegelbild unter dem Mikroskop im Spiegel *Sp* betrachtet und ausgemessen wird. Der Spiegel kann durch einen Schraubentrieb in der Höhe verstellt werden; die Meßtemperatur wird durch Durchleiten erwärmter Luft zwischen den Rohren oder Füllen mit Wasserstoff und Erwärmen des Außenrohres eingestellt. Die Meßgenauigkeit dieser Methode beträgt etwa 1 bis 2%.

HIDNERT und KIRBY (*407*) haben zur Abkürzung der Versuche an Meßbändern aus *Invar* eine Beziehung zwischen der linearen Ausdehnung und dem elektrischen Widerstand aufgestellt. Die Meßbänder werden bei konstanter Umgebungstemperatur elektrisch auf verschiedene Temperaturen gebracht, wobei gleichzeitig ihr Widerstand genau gemessen wird. Sie fanden, daß die thermische Ausdehnung eine lineare Funktion der Änderung des elektrischen Widerstandes ist.

2.27 *Ergebnisse*

2.271 Wärmeausdehnung reiner Metalle

In Tabelle 41 sind die linearen Ausdehnungskoeffizienten reiner Metalle bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 41 Linearer Ausdehnungskoeffizient reiner Metalle ($\alpha \cdot 10^6$)

Metall	–200	–100	0°C	100	200	400	600	800°C
Be	—	—	10,6	13,2	14,8	17,4	18,7	—
Mg	10	20,5	24,5	27,2	29,0	32,5	34,0	—
Al	7	19,0	22,5	24,5	26,5	30,0	31,0	32,0
Nb	—	6,8	7,1	7,3	7,6	—	—	—
Ta	—	5,7	6,3	6,6	6,7	—	—	—
Cr	—	—	—	6,8	7,3	8,6	—	—
Mo	—	4,2	4,8	5,2	5,5	—	—	—
W	—	4,2	4,3	4,5	4,6	4,9	5,2	5,5
Fe	3	10,0	11,6	12,7	13,5	14,8	16,0	—
Co	—	—	12,0	13,0	14,0	15,5	—	—
Rg	—	7,1	7,8	8,2	8,6	9,4	10,3	11,2
Ir	—	5,6	6,5	7,0	—	—	—	—
Ni	—	10,0	11,5	12,8	14,0	15,0	16,0	17,0
Pd	—	10,3	11,2	11,8	12,3	13,5	14,4	15,0
Pt	—	8,0	8,9	9,1	9,4	9,9	10,5	11,0
Cu	7,0	14,0	16,2	16,7	17,1	17,8	18,6	19,3
Ag	11,5	17,1	18,7	19,8	20,6	21,8	—	—
Au	9,1	13,0	14,0	14,6	—	—	—	—
Zn	19,0	28,0	29,8	—	34,0	38,0	—	—
Cd	23,0	29,4	30,8	—	35,0	—	—	—
Pb	20,5	25,7	28,3	30,0	31,0	—	—	—

Die thermische Ausdehnung von *Diamant* ist graphisch in Abb. 138 aufgetragen.

Die Meßergebnisse der Messungen von BIJL und PULLAN (*71*) an *Kupfer* und *Aluminium* bei tiefen Temperaturen sind in Tabelle 42 zusammengestellt.

Tabelle 42 Wärmeausdehnung ($\alpha \cdot 10^6$) von Kupfer und Aluminium

Temperatur °K	Kupfer	Aluminium	Temperatur °K	Kupfer	Aluminium
20	—	—	130	12,6	15,6
30	—	—	150	13,6	17,1
40	1,6	1,5	170	14,3	18,4
50	3,0	3,0	190	14,9	19,5
60	4,6	4,9	210	15,3	20,6
70	6,7	7,0	230	15,7	21,4
80	8,8	9,4	250	16,1	22,2
90	10,1	11,2	270	16,4	22,4
100	11,5	13,9			

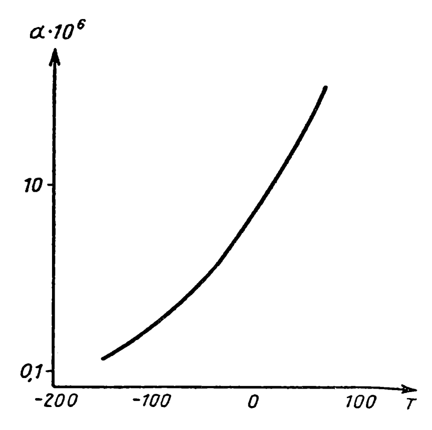


Abb. 138 Thermische Ausdehnung von Diamant

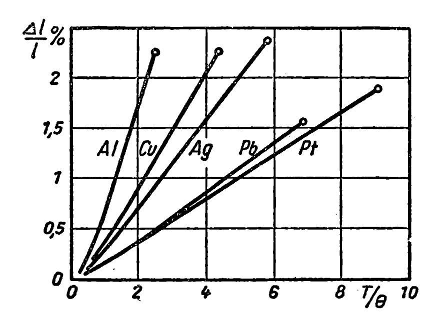
Die thermische Ausdehnung der nicht regulär kristallisierenden Metalle, deren Ausdehnungskoeffizient sich nach Gleichung (2/7) berechnet, ist systematisch von GRÜNEISEN und GOENS untersucht worden. In Tabelle 43 sind die linearen Ausdehnungskoeffizienten α_x (senkrecht zur Hauptachse) und α_z (parallel zur Hauptachse) einiger hexagonal kristallisierender Metalle angegeben.

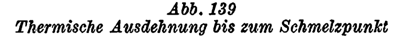
Tabelle 43 Lineare Ausdehnungskoeffizienten hexagonal kristallisierender Metalle

Metall	Temp. (°C)	$\alpha_z \cdot 10^6$	$\alpha_x \cdot 10^6$
Zn	20–100	63,9	14,1
Cd	20–100	52,6	21,4
Sn	20	30,5	15,5
Bi	20	14,0	10,4
Sb	20	15,6	8,0
Te	20	− 1,6	27,2
Mg	20	26,4	25,6

Eppelsheimer und Penmann (*248*) haben die Annahme, daß gewisse kubische Metalle möglicherweise nicht genau kubisch aufgebaut sind, an reinem *Kupfer* nachgeprüft. Sie fanden, daß die thermische Ausdehnung in den Ebenen (024) und (331) zwischen 18 und 770°C völlig isotrop ist.

Skinner und Johnston (*866*) haben röntgenographisch die Wärmeausdehnung von reinem *Zirkon* zwischen Zimmertemperatur und 1600°K ermittelt. Sie fanden als Mittelwerte für $\alpha_x \cdot 10^6 = 5{,}5$, für $\alpha_z \cdot 10^6 = 10{,}8$ und für die polykristalline Probe $\bar{\alpha} \cdot 10^6 = 7{,}2$.




Abb. 139
Thermische Ausdehnung bis zum Schmelzpunkt

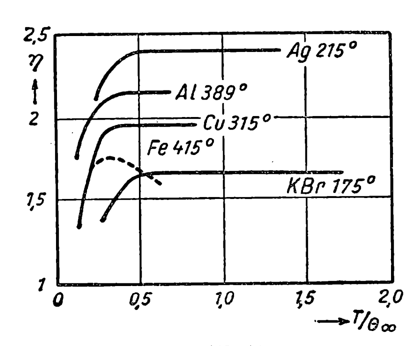


Abb. 140
Bestätigung der Grüneisen-Regel

Dobbs und Luszcynski (*218*) haben röntgenographisch zwischen 20 und 118°K die thermische Ausdehnung des kubisch-flächenzentriert kristallisierenden festen *Kryptons*, Pearson (*723*) zwischen 77 und 300°K *Lithium* untersucht.

2.272 Beziehung zwischen Wärmeausdehnung und Schmelztemperatur *(92)*

Grüneisen hat 1912 bereits eine Beziehung aufgestellt, wonach bei Metallen die maximale Volumenvergrößerung zwischen dem absoluten Nullpunkt der Temperatur und dem Schmelzpunkt 6% des Volumens am absoluten Nullpunkt betragen soll. Das entspricht einer maximalen linearen Wärmedehnung am Schmelzpunkt von 2%. In Abb. 139 ist für einige Metalle über der relativen Temperatur $\frac{T}{\Theta}$ (charakteristische Temperatur Θ) die Wärmeausdehnung bis zum Schmelzpunkt aufgetragen; sie bestätigt im wesentlichen die theoretischen Voraussagen.

2.273 Thermische Ausdehnung und Grüneisen-Formel

Nach der Grüneisenschen Beziehung (2/12) soll die Wärmeausdehnung dem Produkt aus Kompressibilität und spezifischer Wärme proportional sein, wobei der in der Gleichung auftretende Proportionalitätsfaktor η unabhängig von der Temperatur sein soll. Bijl (*70*) hat für *Silber, Aluminium, Kupfer, Eisen* und *Kaliumbromid* aus den experimentell ermittelten Werten der Gleichung (2/12) den Proportionalitätsfaktor η berechnet und erhält den in Abb. 140 dargestell-

ten Verlauf in Abhängigkeit von $\frac{T}{\Theta}$. Es ist daraus ersichtlich, daß die GRÜNEISENsche Regel zwischen der Zimmertemperatur und $0{,}4\,\frac{T}{\Theta}$ mit Ausnahme von Eisen befriedigend erfüllt ist.

2.274 Thermische Ausdehnung von Legierungen

Die Wärmeausdehnung von metallischen Legierungen befolgt im allgemeinen nicht die Mischungsregel; die Verhältnisse liegen vielmehr komplizierter und müssen in Zusammenhang mit der Gitterstruktur behandelt werden. In Tabelle 44 ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient technisch wichtiger Legierungen zusammengestellt.

Tabelle 44 Wärmeausdehnung von Legierungen ($\alpha \cdot 10^6$)

Legierung	Temp. (°C)	$\alpha \cdot 10^6$
Bronze (99 Cu + 1 Al)	20–90	14,9
Bronze (95 Cu + 5 Al)	20–90	14,2
Bronze (90 Cu + 10 Al)	20–90	15,7
Bronze (86,3 Cu + 9,7 Sn + 4 Zn)	40	17,82
Bronze (85 Cu + 15 Al)	20–90	16,2
Bronze (84 Cu + 6 Sn + 9 Zn + 1 Pb)	16–250	18,2
Messing (71 Cu + 29 Zn)	0–100	19,06
Messing (62 Cu + 38 Zn)	16–250	19,82
Neusilber	0–100	18,36
Gold-Kupfer (2 Au + 1 Cu)	0–100	15,52
Gold-Platin (2 Au + 1 Pt)	0–100	15,23
Platin-Iridium (9 Pt + 1 Ir)	50	8,92
Platin-Iridium (8 Pt + 2 Ir)	16–500	8,93
Silber-Kupfer (77 Ag + 23 Cu)	800	18,0
Konstantan (56,7 Cu + 42,7 Ni + 0,2 Fe + 0,4 Mn)	4–29	15,23
Magnalium (85,9 Al + 12,7 Mg , Si, Fe, Cu)	12–39	23,80
Nickelstahl (20 Ni)	0–20	11,50
Nickelstahl (30,4 Ni)	50	5,75
Nickelstahl (34,6 Ni)	50	1,61

Die Wärmeausdehnung der meisten festen Körper, besonders der Metalle, läßt sich oberhalb von 0°C genügend genau durch eine quadratische Beziehung

$$l = l_0(1 + At + Bt^2)$$

darstellen. Der Koeffizient A liegt bei reinen Metallen zwischen $7 \cdot 10^{-6}$ (Iridium) und $3 \cdot 10^{-6}$ (Zink, Blei, Kadmium), der Wert von B zwischen $1 \cdot 10^{-9}$ (Platin) und $3 \cdot 10^{-8}$ (Zinn). Auch bei Legierungen sind die Werte von A und B von derselben Größenordnung. Von besonderer Bedeutung ist der anomal kleine Wert der Eisen-Nickel-Legierungen mit 36,1% Nickelgehalt (*Invar*).

BURDICK, ZWEIG und MORELAND (*122*) haben im Vakuum die thermische Ausdehnung von künstlichen *Graphiten* bis 1370°C gemessen. Der Temperaturkoeffizient stieg zwischen Zimmertemperatur und der Maximaltemperatur um etwa 30% und schwankte für die einzelnen Proben zwischen 20 und $44{,}1 \cdot 10^{-6}$.

2.275 Thermische Ausdehnung von Gläsern und keramischen Massen

Reines *Quarzglas* (geschmolzener Bergkristall) zeichnet sich durch einen bemerkenswert kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten aus und wird daher vielfach bei Relativmessungen als Vergleichsmaterial verwendet. Da Quarz ferner frei von Nachwirkungserscheinungen ist, große Festigkeit und vorzügliche Isolationseigenschaften besitzt, spielt dieser Werkstoff für die Konstruktion physikalischer Apparate eine hervorragende Rolle.

Nach Untersuchungen von SCHEEL findet man für den linearen Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte:

t (°C)	60	100	200	300	400	500	600	750	900	1000
$\alpha \cdot 10^6$	0,40	0,45	0,50	0,53	0,55	0,52	0,53	0,50	0,48	0,48

Nach SCHEEL und HEUSE lassen sich für die thermische Ausdehnung folgende Beziehungen angeben:

$$-253 \text{ bis } +100\,°\text{C}: l_t = l_0 (1 + 3{,}62 \cdot 10^{-7} t + 1{,}813 \cdot 10^{-9} t^2 - 3{,}4 \cdot 10^{-12} t^3),$$

$$0 \text{ bis } +500\,°\text{C}: l_t = l_0 (1 + 3{,}95 \cdot 10^{-7} t + 1{,}282 \cdot 10^{-9} t^2 - 1{,}698 \cdot 10^{-12} t^3).$$

Tabelle 45 Lineare Ausdehnung von Jenaer Gläsern (in mm/m)

Temp. (°C)	−250	−200	−150	−100	−50	0	50	100	200	300	400	500
16 III	-1,22	-1,16	-0,98	-0,70	-0,36	0	0,39	0,81	1,67	2,60	3,59	4,63
2954 III	-0,93	-0,87	-0,72	-0,52	-0,27	0	0,31	0,63	1,28	1,97	2,69	3,43

Tabelle 46 Linearer Ausdehnungskoeffizient von Gläsern und keramischen Massen

Material	t (°C)	$\alpha \cdot 10^6$
Deutsches Tafelglas	21–496	9,9
Leichtes Kron, BS 20	22–426	10,2
Borosilikat Kron, BS 94	22–498	9,0
Mittleres Flint, BS 110	23–402	9,7
Leichtes Flint, BS 188	22–451	8,8
Handelsglas	23–445	10,7
Pyrexglas	21–471	3,6
Jenaer Geräteglas 20	20–569	4,8
Jenaer Duranglas	20–593	3,6
Deutsches Einschmelzglas	23–383	9,0
Supremaxglas	20–600	4,3
Quarzglas	20–600	0,5
Porzellan Berlin	16–500	3,6
Porzellan Meißen	0–100	2,7
Marquard-Masse	20–600	5,1
Magnesiumoxyd	20–600	13,1

Von KEESOM (*511*) wurde die thermische Ausdehnung von *Quarz* bis zu sehr tiefen Temperaturen untersucht.

Besondere Bedeutung für die Quecksilberthermometrie haben Untersuchungen über die thermische Ausdehnung der Thermometergläser (s. § 1.232).

In Tabelle 45 sind die experimentellen Werte für die Jenaer Gläser 16^{III} und 2954^{III} zusammengestellt.

Neuere Untersuchungen der thermischen Ausdehnung von Gläsern sind von HUMMEL (*445*) an einigen synthetischen Lithium-Mineralien, von HUMMEL und REID (*446*) am System $MgO + Al_2O_3 + SiO_2$ und von SMOKE (*874*) am System $Li_2O + Al_2O_3 + SiO_2$ angestellt worden. Im letztgenannten System gibt es zwei Bereiche mit negativer Wärmeausdehnung; der Einfluß der einzelnen Komponenten auf die Wärmeausdehnung wurde von BRACKBILL MCKINSTRY und HUMMEL (*101*) näher untersucht.

In Tabelle 46 ist der lineare Ausdehnungskoeffizient verschiedener Gläser und keramischer Massen zusammengestellt.

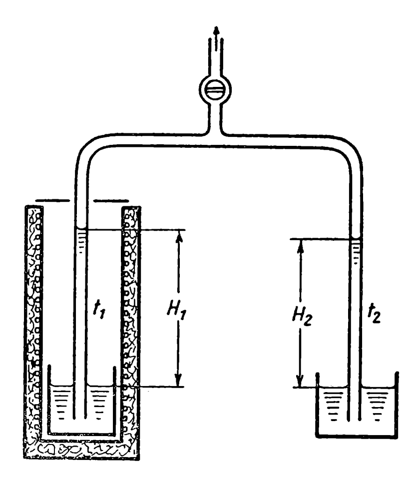


Abb. 141 Kommunizierende Röhren

2.3 Thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten

2.31 *Meßverfahren* (*233, 235, 943*)

Die allgemeinen Meßmethoden der Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten, die identisch sind mit der Bestimmung der Dichte bei veränderlicher Temperatur, sind bereits in Bd. I/1, § 6.3 besprochen worden.

Das bereits von DULONG und PETIT angegebene *unmittelbare Verfahren* benutzt das Prinzip der kommunizierenden Röhren, in denen die Höhen der Flüssigkeitssäulen sich umgekehrt wie ihre Dichten verhalten. Die grundsätzliche Meßanordnung ist in Abb. 141 dargestellt. Einer der beiden Schenkel ist in einem Ofen untergebracht, der andere befindet sich auf Zimmertemperatur oder für genauere Messungen in einem Eisbad. Werden die beiden Röhren mit

der gleichen Flüssigkeit gefüllt und die Säulen durch einen Unterdruck hochgesaugt, so ergibt sich der kubische Ausdehnungskoeffizient zu

$$\gamma = \frac{1}{t_1 - t_2} \cdot \frac{h_2 - h_1}{h_1}, \tag{2/15}$$

wenn h die Höhe der Flüssigkeitssäulen bei der Temperatur t bedeutet.

Für Präzisionsmessungen eignet sich die von REGNAULT angegebene Methode, die schematisch in Abb. 142 wiedergegeben ist. Sie besteht aus den zwei Flüssigkeitssäulen AB und $A'B'$, die am oberen Ende durch ein dünnes Rohr R kommunizieren können und sich in verschieden temperierten Flüssigkeitsbädern befinden. Die unteren Enden der Säulen sind durch ein Differentialmanometer M verbunden, in dem sich ein Druckunterschied Δh einstellt. Be-

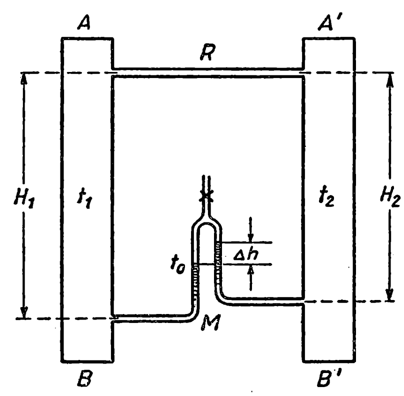


Abb. 142 REGNAULT-Methode

zeichnet man die beiden Säulentemperaturen mit t_1 und t_2 und befindet sich das Manometer auf der Temperatur t_0, so gilt

$$\frac{H_1}{1 + \gamma_{t_1} \cdot t_1} - \frac{H_2}{1 + \gamma_{t_2} \cdot t_2} = \frac{\Delta h}{1 + \gamma_{t_0} \cdot t_0} \tag{2/16}$$

THIESSEN, SCHEEL und DIESSELHORST haben nach diesem Verfahren die thermische Ausdehnung von *Wasser* und *Quecksilber* gemessen. HOFFMANN und MEISSNER (*417*) haben sehr genaue Messungen mit dieser Methode an *Quecksilber* ausgeführt.

Nach dem *hydrostatischen Verfahren* wird ein Festkörper, dessen kubischer Ausdehnungskoeffizient sehr genau bekannt sein muß, in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht und der Auftrieb mit einer Waage bestimmt. Bezeichnet man das Gewicht des Tauchkörpers in Luft mit G_1, das in der zu untersuchenden Flüssigkeit mit G_f bzw. G_f' bei den Temperaturen t bzw. t' und setzt $G_1 - G_f = g$ und $G_1' - G_f' = g'$, so besteht zwischen den Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit γ_f und des Eintauchkörpers γ_e die Beziehung

$$\gamma_f \cdot g - \gamma_e \cdot g' = \frac{1}{t - t'} (g - g'). \tag{2/17}$$

Eine Abart dieses Verfahrens stellen die *Aräometer* (s. Bd. I/1, § 6.33) dar, die sich vor allem für nicht zu hohe Temperaturen eignen.

Die *thermometrischen Verfahren* zur Messung der Wärmeausdehnung beruhen auf der unmittelbaren Beobachtung der relativen Volumenausdehnung zwischen der zu untersuchenden Flüssigkeit und dem Gefäß. Bei geschlossenen Versuchsgefäßen wird zur Beobachtung des Flüssigkeitsmeniskus eine Kapillare aufgesetzt. Betragen bei den Temperaturen t und t' die Volumina v und v', sind ferner die Ausdehnungskoeffizienten von Gefäß und Flüssigkeit γ_g bzw. γ_f, so gilt die Beziehung

$$\gamma_f \cdot v - \gamma_g \cdot v' = \frac{v' - v}{t' - t}. \qquad (2/18)$$

Wird das Versuchsgefäß offen verwendet, so spricht man von einem *Pyknometer*, dessen Kapillare in einen Schliff eingesetzt wird. Das gefüllte Gefäß wird bei der Temperatur t bzw. $t' > t$ gewogen, wobei bei der höheren Temperatur ein kleiner Teil der Flüssigkeit ausgelaufen ist. Auch die volumenometrischen Methoden (s. Bd. I/1, § 5.24) lassen sich zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten heranziehen.

2.32 *Methode der Isopyknen*

Zur Bestimmung der Dichte von flüssigem *Helium* bei verschiedenen Temperaturen und Drücken hat KEESOM (*522*) ein pyknometrisches Verfahren angewandt, das sich auch auf andere verflüssigte Gase übertragen läßt. Die Versuchsanordnung ist vereinfacht in Abb. 143 wiedergegeben. Das Pyknometer besteht aus einem Kupfergefäß V von 92 cm³ Inhalt, das sich in einem Bad von

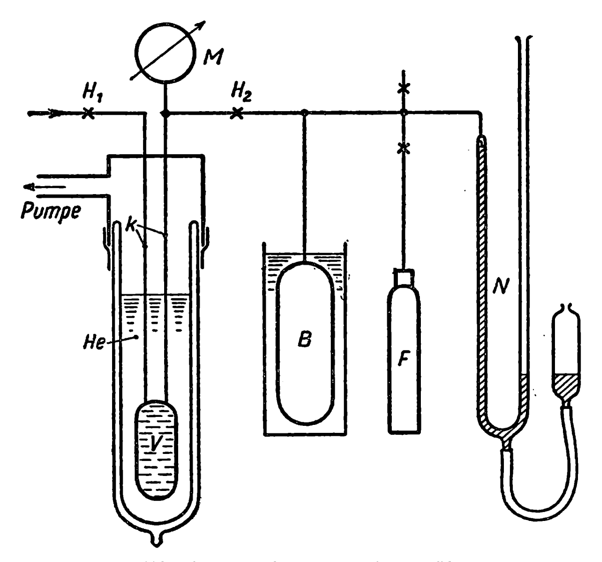


Abb. 143 Isopyknometer nach KEESOM

flüssigem Helium *He* befindet, und von zwei dünnen Metallkapillaren *K* gehalten wird. Nachdem zunächst bei geöffnetem Hahn H_1 Heliumgas bei etwa 2,5° K in *V* kondensiert wird, werden H_1 und H_2 geschlossen und mit Hilfe des Manometers *M* bei verschiedenen Temperaturen (die durch Abpumpen des Heliumbades eingestellt werden) die Isopyknen gemessen. Nunmehr wird bei offenem Hahn H_2 ein bestimmtes Heliumgasvolumen in das vorher evakuierte Gefäß *B* bekannten Volumens abgelassen und die Messung bei verschiedenen Temperaturen wiederholt. Nach Beendigung der Messung wird das gesamte Gasvolumen in eine Gasflasche *F* von 50 l Inhalt abgefüllt und die Gesamtmenge aus Druck- und Temperaturmessung ermittelt, wozu das Quecksilbermanometer *N* dient. Die mit Hilfe dieser Methode unter Anwendung der erforderlichen Korrekturen für die Gasvolumina in den Kapillaren erhaltenen Dichten sind in Abb. 144 für verschiedene Drücke dargestellt (s. auch § 6).

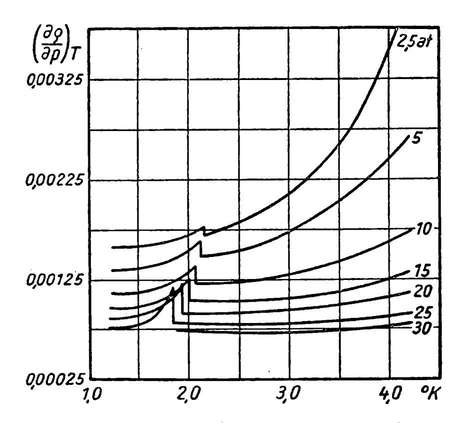


Abb. 144 Isopyknen des flüssigen Heliums

2.33 *Ergebnisse*

Für die Dichte *s* des *Wassers* gelten nach THIESSEN, SCHEEL und DIESSELHORST folgende Formeln

$$0 \text{ bis } 40°\text{C}: 1 - s_t = \frac{(t - 3{,}98)^2}{503570} \cdot \frac{t + 283}{t + 67{,}26},$$

$$17 \text{ bis } 100°\text{C}: 1 - s_t = \frac{(t - 3{,}98)^2}{466700} \cdot \frac{t + 273}{t + 67} \cdot \frac{350 - t}{365 - t}.$$

Für die Volumenausdehnung von *Quecksilber* finden THIESSEN, SCHEEL, SELL und HEUSE zwischen 0 und 100°C bei Atmosphärendruck die Formel

$$V_t = V_0(1 + 1{,}8182 \cdot 10^{-4} t + 7{,}8 \cdot 10^{-9} t^2).$$

In Tabelle 47 ist für einige Flüssigkeiten der kubische Ausdehnungskoeffizient γ angegeben.

Tabelle 47 Kubischer Ausdehnungskoeffizient von Flüssigkeiten

Substanz	Temp. (°C)	$\gamma \cdot 10^3$
Äthylalkohol	0–30	1,101
Äthyläther	0–30	1,617
Benzol	0–30	1,229
Chlor, flüssig	25–30	2,19
Glyzerin	13–30	0,49
Heptan	0–15	1,109
Methylalkohol	0	1,153
Naphthalin	82–115	0,853
Oktan	0–30	1,124
Paraffinöl	16	0,764
Pentan	0–30	1,589
Petroleum	7–38	0,992
Schwefelkohlenstoff	0–30	1,197
Tetrachlorkohlenstoff	0–30	1,22
Toluol	0–25	1,08
	25–50	1,12
	50–70	1,18

2.4 Thermische Ausdehnung von Gasen

2.41 *Das pv-p-Diagramm der Gase*

Der durch Gleichung (1/14) definierte mittlere Ausdehnungskoeffizient eines Gases

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{2/19}$$

wird mit Hilfe des *Gasthermometers konstanten Druckes* experimentell ermittelt. Für sehr kleine Drücke nähern sich Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient und gehen in den Wert $\gamma = \frac{1}{273{,}16}$ über. Die Abweichungen *realer* Gase vom Verhalten des *idealen* Gases sind für die Gasthermometrie von besonderer Bedeutung (s. § 1.225). Ohne eine Interpretation dieser Abweichungen auf Grund physikalischer Überlegungen, wie sie z. B. durch die VAN DER WAALSsche Gleichung (s. § 4.511) gegeben wird, anzustreben, haben KAMERLINGH ONNES und Mitarbeiter die Gasgleichung in der Form

$$pv = A\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \cdots\right) \tag{2/20}$$

geschrieben, deren Koeffizienten A, B, C, usf. *Virialkoeffizienten* genannt werden. Ersetzt man nach der idealen Gasgleichung $pv = RT$ das in den Korrektionsgliedern in Gleichung (2/20) auftretende v durch $\frac{A}{p}$, so ergibt sich

$$pv = A\left(1 + \frac{B}{A}p + \frac{C}{A^2}p^2 + \frac{D}{A^4}p^4 + \cdots\right). \tag{2/20a}$$

Trägt man die Gasgleichung als Funktion von $p \cdot v$ über dem Druck p auf, so läßt sich die Abweichung vom idealen Gas leicht überblicken. Differenziert man Gleichung (2/20a) nach dem Druck, so findet man

$$\frac{\partial (pv)}{\partial p} = B + \frac{2C}{A^2} p + \frac{4D}{A^4} p^3 + \cdots = \varkappa, \tag{2/21}$$

d.h. die Kompressibilität des Gases. Das Verhalten des realen Gases wird also in erster Näherung durch den Virialkoeffizienten B beschrieben und durch

$$pv = A + Bp = A + \varkappa \cdot p \tag{2/22}$$

gegeben, was der Gleichung (1/40) vollkommen entspricht.

Aus dem experimentell gefundenen pv-p-Diagramm eines Gases findet man den gesuchten Ausdehnungskoeffizienten durch eine einfache Konstruktion. In Abb. 145 sind im pv-p-Diagramm eines realen Gases die Isothermen T_1 und T_2 eingetragen. Der 2. Virialkoeffizient B_1 bzw. B_2 für einen bestimmten Druck p ergibt sich dann aus Gleichung (2/21) zu

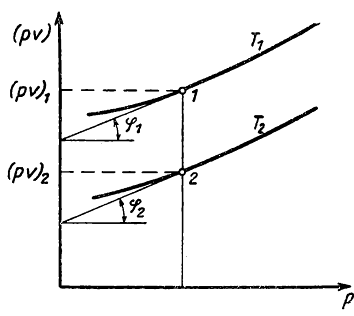


Abb. 145
pv-p-Diagramm eines realen Gases

$$B_1 = \frac{\partial (pv)_1}{\partial p} = \operatorname{tg} \varphi_1$$

und

$$B_2 = \frac{\partial (pv)_2}{\partial p} = \operatorname{tg} \varphi_2.$$

Den mittleren Ausdehnungskoeffizienten erhält man dann aus

$$\alpha = \frac{1}{T_1 - T_2} \left[\frac{(pv)_1}{(pv)_2} - 1 \right].$$

Der Virialkoeffizient B stellt die Neigung der Isothermen bei gegebener Temperatur und Druck dar. Für den Mittelwert des Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 ergibt sich

$$\frac{1 + (T_1 - T_2)\,\alpha}{1 + (T_1 - T_2)\,\gamma} = \frac{1 - p\,B_2}{1 - p\dfrac{T_2}{T_1} B_1},$$

wobei $\gamma = \dfrac{1}{T_0} = \dfrac{1}{273{,}16}$ ist.

2.42 *Experimentelle Methoden*

Die Bestimmung der thermischen Ausdehnung von Gasen führt nach oben Gesagtem auf Isothermenmessungen, wozu sich das Gasthermometer konstanten Druckes eignet. Die Temperatur des Flüssigkeitsbades, in das das Thermometergefäß taucht, muß durch ein Standardthermometer bestimmt werden.

Bei höheren Drücken füllt man ein Gefäß mit bekanntem Volumen in einem konstanten Temperaturbad bis zum gewünschten Druck. Durch Ablassen bestimmter Gasmengen, deren Volumina im Normalzustand jedesmal gemessen werden, läßt sich die Gasmenge für jeden Druck und verschiedene Temperaturen feststellen. Wiederholt man bei konstantem Druck und verschiedenen Temperaturen diesen Versuch, so ergibt sich unmittelbar der Ausdehnungskoeffizient.

2.43 *Ergebnisse*

Die umfangreichen Untersuchungen an verschiedenen Gasen, die HEUSE und OTTO (*404*) mit Hilfe des Gasthermometers angestellt haben, wurden in § 1.225 bereits erwähnt. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des zweiten Virialkoeffizienten B bietet die Untersuchung des JOULE-THOMSON-Effektes, der eingehend in § 4.6 behandelt werden wird. In Tabelle 48 sind die Isothermenneigungen für 0 und 100°C und dem Druck $p_0 = 1000$ Torr nach Messungen von KEESOM und TUYN (*532*) für *Wasserstoff*, *Helium* und *Stickstoff* angegeben.

Tabelle 48 Isothermenneigungen $\varkappa_0$ und $\varkappa_{100}$ für $p_0 = 1000$ Torr

	Helium	Wasserstoff	Stickstoff
$\varkappa_0 \cdot 10^5$	+ 50,3	+ 61,8	− 45,2
$\varkappa_{100} \cdot 10^5$	+ 48,3	+ 68,1	+ 27,9

Angaben über weitere Gase und Werte bei höheren Drücken befinden sich in § 4. Von CROMMELIN und SWALLOW (*180*) sind Isothermenmessungen an *Wasserstoff* zwischen −217 und −240°C bis zu Drücken von 60 at durchgeführt worden. Ausführliche Angaben über *Helium* sind dem Buch von KEESOM (*512*) zu entnehmen. DAVID und HAMANN (*200*) haben die pv-Isothermen von *Wasserstoff* und *Deuterium* bei 64,5 und 78,9°K bei Drücken zwischen 150 und 1250 at verfolgt und gefunden, daß die Ergebnisse bei den hohen Drücken einen deutlichen Quanteneffekt zeigen, der mit der Theorie von LENNARD-JONES und DEVONSHIRE gut übereinstimmt. Isothermenmessungen an *Kohlenmonoxyd* und *Propylen* wurden bis zu Drücken von 3000 at von MICHELS und Mitarbeitern (*658, 660*) durchgeführt; YNTEMA und SCHNEIDER (*1004*) haben den zweiten Virialkoeffizienten von *Helium* zwischen 600 und 1200°C untersucht.

§ 3 KALORIMETRIE (*626, 822, 964*)

3.1 Allgemeines

3.11 *Aufgaben der Kalorimetrie, Einheiten*

Die Messung von Wärmemengen tritt bei wissenschaftlichen und technischen Vorgängen auf, bei denen Wärme erzeugt oder verbraucht, Wärme von einem Körper auf den anderen übertragen oder Wärme in eine andere Energieform umgewandelt wird. Die Theorie und experimentelle Technik von Wärmemessungen wird *Kalorimetrie* genannt.

Die herkömmliche Methode der Wärmemessung besteht darin, die Temperaturerhöhung eines Körpers bekannter Eigenschaften zu beobachten; umgekehrt findet man die *spezifische Wärme* des zu untersuchenden Stoffes. Weitere kalorische Stoffeigenschaften, mit denen sich die Kalorimetrie befaßt, beziehen sich auf *Wärmetönungen* (§ 3.5), wie sie z. B. bei der Änderung des Aggregatzustandes oder bei chemischen Reaktionen auftreten. Von besonderer Bedeutung ist schließlich die Kalorimetrie für die Bestimmung nichtthermischer Energiemengen, deren unmittelbare Messung auf Schwierigkeiten stößt. Dazu gehören die Methoden der Strahlungsmessung, Mikrowellenspektroskopie (Bd. IV), dielektrischer und magnetischer Verluste (Bd. III) oder kernphysikalischer Reaktionsuntersuchungen. Die einzelnen kalorimetrischen Verfahren sind im Folgenden entsprechend ihres Verwendungszweckes unterteilt worden; die ihnen gemeinsamen Eigenschaften und Auswertemethoden werden in § 3.15 und 3.16 besprochen.

Als Einheit der Wärmemenge diente ursprünglich diejenige Energie, die 1 g reines Wasser von 14,5 auf 15,5°C bei Normaldruck erwärmt. Diese Wärmemenge wird *Kalorie* (cal) genannt; die technische Einheit stellt die *Kilokalorie* (1 kcal = 1000 cal) dar. Durch die internationale Vereinbarung im Jahre 1948 ist das elektrische Äquivalent der Kalorie, nämlich das *absolute Joule* (J) als Einheit der Wärmemenge festgelegt worden. Dementsprechend gilt

$$1\,\text{kcal} = 1000\,\text{cal} = 4{,}1868 \cdot 10^3\,\text{J} = 4{,}1868 \cdot 10^7\,\text{erg}.$$

Damit wird die Kalorie zu einer sekundären Einheit; es entfällt der Anschluß an eine spezifische Eigenschaft des Wassers. Die Einführung des *Joule* als Wärmeeinheit macht auch die Frage nach genauen Werten des mechanischen bzw. elektrischen Wärmeäquivalents gegenstandslos und stellt damit die Kalorimetrie auf eine neue Grundlage; sie wird zur *elektrischen Kalorimetrie.*

3.12 *I. Hauptsatz, kalorische Größen*

Der I. Hauptsatz der Thermodynamik als Formulierung der Energieerhaltung lautet bekanntlich

$$dq = du + da\,, \tag{3/1}$$

worin dq die zugeführte Wärmemenge, du die Änderung der inneren Energie und da die geleistete Arbeit, bezogen auf 1 Mol, bedeuten. Die auf eine Temperaturänderung dT bezogene Wärmemenge wird *Wärmekapazität* c genannt und in cal/Mol °C bzw. J/Mol °C gemessen. Die Wärmekapazität kann negativ, Null, positiv oder unendlich sein und hängt von dem Prozeß ab, der mit dem System durchgeführt wird. Kann das durch Gleichung (3/1) beschriebene System nur mechanische Arbeit leisten, d. h. $da = p\,dv$, so ergeben sich zwei verschiedene Werte der Wärmekapazität oder der *spezifischen Wärme*, je nachdem der Druck p oder das Volumen v während der Wärmezufuhr konstant gehalten wird:

Spezifische Wärme bei konstantem Volumen

$$c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v . \qquad (3/2)$$

Spezifische Wärme bei konstantem Druck

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p . \qquad (3/3)$$

Die spezifische Wärme eines Systems ist immer eine Funktion von zwei Veränderlichen, die die geleistete Arbeit da beschreiben. So tritt z. B. bei der Anwendung des I. Hauptsatzes auf ein paramagnetisches Salz im Magnetfeld (s. § 6) an Stelle von $p\,dv$ in Gleichung (3/1) der Ausdruck $-H\,dM$ (magnetische Feldstärke $= H$, Magnetisierung $= M$) auf, woraus sich eine spezifische Wärme bei konstanter magnetischer Feldstärke $c_H = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ und eine bei konstanter Magnetisierung $c_M = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_M$ ableiten läßt.

Bei Benutzung des II. Hauptsatzes [Gleichung (1/21 a)] ergibt sich aus $T\,dS = dU + P\,dV$

$$c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p . \qquad (3/4)$$

Schließlich folgt durch Verwendung der Enthalpie $I = U + p\,V$:

$$dI = dU + p\,dV + V\,dp \quad \text{und} \quad dQ = dI - V\,dp$$

und daraus

$$c_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p . \qquad (3/5)$$

3.13 *Spezifische Wärme*

Aus dem Vorhergehenden läßt sich die große Bedeutung der spezifischen Wärme für die thermodynamischen Funktionen eines Systems erkennen. Aus Gleichung (3/2) folgt unmittelbar bei einer *isochoren* Zustandsänderung ($dV = 0$) die *innere Energie*

$$U - U_0 = \int_{T_0}^{T} c_v\,dT, \qquad (3/2\,a)$$

bei einer *isobaren* Zustandsänderung ($dp = 0$) die *Enthalpie*

$$I - I_0 = \int_{T_0}^{T} c_p \, dT \tag{3/5a}$$

und die *Entropie*

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T} dT. \tag{3/4a}$$

Die spezifischen Wärmen sind natürlich Funktionen der Temperatur, können innerhalb kleiner Bereiche jedoch oft als konstant angesehen werden.

Eine weitere wichtige Konsequenz für das Verhältnis der spezifischen Wärmen ergibt sich aus dem I. Hauptsatz, wenn Volumen und Temperatur als Variable benutzt werden. Es gilt

$$dQ = c_v \, dT + \left(\frac{\partial Q}{d V}\right)_T \partial V.$$

Da $\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ist, ergibt sich

$$dQ = c_v \, dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

und daraus

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = c_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

oder

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3/6}$$

Die rechte Seite der Gleichung (3/6) ist immer positiv, d.h. $c_p > c_v$, da beide Klammerausdrücke (Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient) positiv sind. Für das ideale Gas findet man daraus wegen $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$ die bekannte Relation für die Differenz der *Molwärmen*

$$C_p - C_v = T \cdot \frac{R}{V} \cdot \frac{R}{p} = R. \tag{3/7}$$

3.14 *Einteilung der Kalorimeter*

Die im Folgenden näher beschriebenen Kalorimeter lassen sich hinsichtlich der Berücksichtigung der auftretenden Wärmeverluste unterscheiden. Grundsätzlich ist es möglich, bei konstanter Umgebungstemperatur die Wärmeverluste rechnerisch zu berücksichtigen oder durch geeignete experimentelle Verfahren völlig zu unterbinden. Bei der ersten Art handelt es sich um ein Flüssig-

keitsbad oder einen Metallblock, deren spezifische Wärme genau bekannt ist und aus deren Temperaturerhöhung die gesuchte Wärmemenge berechnet wird. Die beobachtete Temperaturerhöhung infolge der Wärmeübertragung aus der Umgebung muß korrigiert werden. Aus diesem Grunde werden diese Kalorimeter thermisch sehr gut isoliert und meist als Vakuummantel-Kalorimeter ausgebildet.

Die zweite Ausführung läßt sich in *isotherm* und *adiabatisch* arbeitende Verfahren unterteilen. Bei den isothermen Kalorimetern werden zur Messung isotherm verlaufende Phasenübergänge wie Schmelzen, Verdampfen und Kondensieren herangezogen und die Wärmemenge aus der Menge der geschmolzenen, verdampften bzw. kondensierten Substanz berechnet.

Die adiabatischen Kalorimeter besitzen einen Schutzmantel, dessen Temperatur möglichst trägheitslos der Temperatur des eigentlichen Kalorimeters nachgeregelt wird.

3.15 *Bestimmung der Wärmekapazität der Kalorimeter*

Bei allen Kalorimetern steht die Bestimmung der Wärmekapazität im Vordergrund der Untersuchungen, mit Ausnahme der Methoden, bei denen für die Messung der spezifischen Wärme von Metallen auf ein Kalorimetergefäß ganz verzichtet werden kann (s. § 3.23).

Die Wärmekapazität W eines Kalorimeters setzt sich aus der Wärmekapazität aller Kalorimeterteile, deren Temperatur sich während des Meßvorgangs ändert, zusammen, d.h. $W = \sum_i m_i \cdot c_i$, wenn m_i und c_i die Massen und spezifischen Wärmen der Einzelteile bedeuten. Dabei ist natürlich die Veränderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur und der Umstand zu berücksichtigen, daß einzelne Teile, wie Heizer und Rührer beim Flüssigkeitskalorimeter nur zum Teil die Temperatur der Meßsubstanz annehmen. Bei *Wasserkalorimetern* kann wegen der großen spezifischen Wärme der Flüssigkeit dieses Verfahren auf einige Promille genaue Werte liefern.

Im allgemeinen wird man jedoch die Wärmekapazität durch elektrische Energiezufuhr bestimmen, wobei der Heizkörper mit einer großen Oberfläche und getrennten Stromzuleitungs- und Potentialdrähten ausgerüstet wird. Schickt man einen Strom I bei einer Spannung E durch den Heizer und beobachtet man innerhalb des Zeitintervalls t eine Temperaturerhöhung ΔT, so findet man die Wärmekapazität zu

$$W(T) = \frac{E \cdot I \cdot t}{\Delta T - \delta}. \tag{3/8}$$

Die Temperaturkorrektion δ berücksichtigt die während des Meßvorganges stattfindende Wärmeübertragung aus der Umgebung; sie kann durch die in § 3.16 beschriebenen Methoden berechnet werden. Mit den Einheiten A, V und s ergibt sich die Wärmekapazität des untersuchten Kalorimeters in der Einheit J/°C.

Die Wärmekapazität eines Kalorimeters läßt sich auch durch Zufuhr nichtelektrischer Energie, z.B. durch Einbringen eines auf bestimmte Temperatur

erwärmten Körpers bekannter spezifischer Wärme, oder bei der Messung sehr kleiner spezifischer Wärmen im Tieftemperaturgebiet, durch Absorption von Röntgen- oder Teilchenstrahlung bekannter Intensität bestimmen (s. § 3.27).

3.16 *Auswerteverfahren*

Die Durchführung einer kalorimetrischen Messung setzt sich aus drei Abschnitten zusammen, die Vor-, Haupt- und Nachversuch genannt werden. Als *Vorversuch* bezeichnet man die Beobachtung der Temperatur in gleichen Zeitabständen, nachdem sich die Kalorimetertemperatur ausgeglichen hat und einen zeitlichen linearen Gang zeigt. In Abb. 146 ist über der Zeit t die Kalorimetertemperatur aufgetragen und die Unterteilung in die einzelnen Versuchsabschnitte ersichtlich. Während des *Hauptversuchs*, d.h. der Heizperiode b–c,

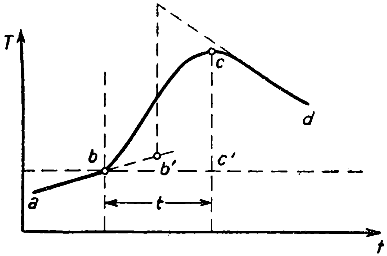


Abb. 146 Temperatur-Zeit-Diagramm eines Kalorimeters

wird die elektrische Heizung eingeschaltet oder die zu untersuchende Substanz in das Flüssigkeitskalorimeter getaucht. Nach der Heizzeit t beginnt der *Nachversuch c–d*, bei dem der Temperaturausgleich so lange verfolgt wird, bis er annähernd linear verläuft.

Nach dem NEWTONschen Abkühlungsgesetz berechnet sich die durch unvollkommene Wärmeisolation des Kalorimeters hervorgerufene Wärmezufuhr aus

$$\dot{Q} = -k\,(T - T_0), \tag{3/9}$$

wenn T_0 die Umgebungstemperatur, T die Kalorimetertemperatur und k der Wärmeübertragungskoeffizient des Kalorimeters ist. Die dem Kalorimeter zugeführte Wärmemenge errechnet sich aus der Wärmekapazität W und der beobachteten Temperaturdifferenz $T_e - T_0$, der Wärmezufuhr nach Gleichung (3/9) und einer z.B. durch den Rührer im Kalorimetergefäß erzeugten Wärmemenge Q'. Damit erhält man

$$Q = W(T_e - T_0) + k \cdot \int_0^t (T - T_0)\,dt - Q'. \tag{3/10}$$

Die korrigierte Temperaturdifferenz ΔT findet man demnach aus der beobachteten Temperaturdifferenz $T_c - T_b$ und der durch den Wärmezustrom bzw. der Rührerwärme verursachten Korrektur:

$$\Delta T = (T_c - T_b) + \frac{k}{W}\int_0^t (T - T_0)\,dt - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{b'} \cdot (T_c - T_b), \tag{3/11}$$

wobei $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{b'}$, dem Temperaturanstieg im Vorversuch und das Integral der Fläche bcc' entspricht. Den Faktor $\frac{k}{W}$ gewinnt man aus der Differenz der Neigungen a–b und c–d und Division durch $(T - T_0)$

$$\frac{k}{W} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{b'} - \left(\frac{dT}{dt}\right)}{T - T_0}.$$

Die gesuchte Wärmemenge ergibt sich mit Hilfe der korrigierten Temperaturdifferenz ΔT zu

$$Q = W \cdot \Delta T.$$

Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Wärmekapazität der Probe und des Kalorimeters sehr klein und mit dem Wärmeverlust zwischen zwei Meßpunkten vergleichbar. Aus diesem Grund fällt die Temperatur in der Nachperiode exponentiell so rasch, daß die Extrapolation der Temperaturerhöhung für die Mitte der Heizperiode nicht die gesuchte *wahre* Temperaturdifferenz ergibt. Dieses Problem wurde von Keesom und Kok (*524*) unter der Annahme behandelt, daß das trägheitslose Thermometer am Ende der Heizperiode die Maximaltemperatur anzeigt. Infolge der thermischen Relaxationszeit der Probe und der Trägheit des Galvanometers wird der maximale Ausschlag tatsächlich erst nach dem Ende der Heizperiode registriert. Pearlman und Keesom (*722*) haben in die Beziehungen für die Heizperiode bzw. Nachperiode

$$T_h - T_v = \frac{\dot{Q}}{k}\left(1 - e^{-\frac{kt}{W}}\right),$$

$$T_n - T_v = \frac{\dot{Q}}{k}\left(e^{\frac{kt_h}{W}} - 1\right)e^{-\frac{kt}{W}}$$

(wobei T_v, T_h und T_n die Temperaturen während der Vor-, Heiz- und Nachperiode sind, t_h die Heizzeit und W die Wärmekapazität der Probe bedeuten) die Differentialgleichung für das Registriergalvanometer

$$\left(\frac{\tau}{2\pi}\right)^2 \ddot{\varphi} + 2\frac{\tau}{2\pi}\dot{\varphi} + \varphi = T \qquad (3/12)$$

eingesetzt. Darin ist φ der Galvanometerausschlag und τ die ungedämpfte Schwingungsdauer. Aus der allgemeinen Lösung von Gleichung (3/12) ergeben sich die Integrationskonstanten, wenn die Grenzbedingungen für Beginn und Ende der Heizperiode eingesetzt werden. Die ideale Temperaturerhöhung $\Delta T = \varphi_{id} = \frac{\dot{Q}t_h}{W}$, die sich ohne Wärmeverluste und Galvanometernacheilung $(\tau = 0)$ ergeben würde, findet man durch Extrapolation des Temperaturverlaufs der Nachperiode nach rückwärts für eine bestimmte Zeit t^* vom Beginn der Heizperiode aus gerechnet.

Für Messungen bei Normaltemperaturen mit trägheitsarmer Temperaturanzeige genügen im allgemeinen zur Berechnung der Temperaturkorrektion δ [in Gleichung (2/30)] die REGNAULT-PFAUNDLERschen Formeln

$$\delta = m \cdot \Delta_n - (\Delta_n - \Delta_v) \cdot \Phi$$

mit

$$\Phi = m - \frac{1}{T'_v - T'_n} \cdot \left[\sum_1^{m-1} T + \frac{T_0 + T_m}{2} - m T'_v \right].$$

Es bedeuten m die Anzahl der Intervalle im Hauptversuch, Δ_n und Δ_v den mittleren Temperaturanstieg zwischen zwei Ablesungen im Vor- und Nachversuch, T_v und T_n die mittlere Temperatur des Vor- und Nachversuchs, T_0 und T_m die Temperaturen zu Beginn und Ende des Hauptversuchs. Die Summation erstreckt sich über die einzelnen Ablesungen mit Ausnahme von T_0 und T_m; die korrigierte Temperaturdifferenz ergibt sich aus $T_m = T_0 - \delta$.

3.2 Spezifische Wärme von Festkörpern

3.21 *Theorie der spezifischen Wärme fester Körper* (*81*)

Nach dem Gesetz von DULONG und PETIT beträgt die spezifische Wärme je Atom $3\,k$ (k = BOLTZMANN-Konstante $= 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ erg/°C), also je *Grammatom* $3\,R$ (R = Gaskonstante $= 1{,}96$ cal/°C). Da ein Grammatom N (N = LOSCHMIDTsche Zahl $= 6{,}06 \cdot 10^{23}$) Atome enthält und diese $3\,N$ Freiheitsgrade besitzen, ferner jedem Freiheitsgrad nach dem Äquipartitionsgesetz der kinetischen Wärmetheorie im Mittel der Betrag $\frac{1}{2}\,k\,T$ an kinetischer und ein gleicher Betrag an potentieller Energie zukommt, ergibt sich ein Gesamtenergieinhalt von $3\,N\,k\,T = 3\,R\,T$ und demnach die spezifische Wärme von $3\,R$.

Die bereits frühzeitig gefundene Abnahme der spezifischen Wärme nach tiefen Temperaturen hat EINSTEIN (1905) dadurch erklärt, daß er die Quantenstatistik auf die thermischen Schwingungen der Gitterbausteine übertrug. Nach dieser beträgt der Energieinhalt eines Oszillators mit der Eigenfrequenz ν

$$U = k\,T \frac{\frac{h\,\nu}{k\,T}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}\,h\,\nu, \qquad (3/13)$$

worin h das *PLANCKsche Wirkungsquantum* $= 6{,}547 \cdot 10^{-27}$ erg · s ist. Der temperaturunabhängige Teil der Energie $\frac{1}{2}\,h\,\nu$ spielt für die spezifische Wärme keine Rolle. Die sogenannte PLANCKsche Funktion $P(x) = \frac{x}{e^x - 1}$ mit $x = \frac{h\,\nu}{k\,T}$ nähert sich für $x \to 0$ (hohe Temperaturen) dem Wert Eins; für U bekommt man den klassischen Wert $3\,R\,T$. Für $\frac{1}{x} \to 0$ fällt $P(x)$ stark ab und verschwindet schließlich ganz.

Dieses Modell kann nur als rohes Bild des wirklichen Verhaltens betrachtet werden, da der Festkörper nicht nur *eine*, sondern $3N$ Eigenschwingungen mit $3N$ verschiedenen Frequenzen ausführt. Dieses Problem ist 1912 von DEBYE und BORN gelöst worden. DEBYE setzt $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$, wenn λ die Wellenlänge der akustischen Schwingung und c die Ausbreitungsgeschwindigkeit bedeuten, und bricht die ν-Statistik ab, nachdem $3N$ Oszillatoren abgezählt sind. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit c für longitudinale und transversale Schwingungen verschieden ist, ergeben sich für jedes $\frac{1}{\lambda}$ eine longitudinale und zwei transversale Schwingungen. Die Zahl der Schwingungen zwischen ν und $\nu + d\nu$ je Volumeneinheit ergibt sich zu

$$ds = \frac{12\pi}{c^3}\,\nu^2\,d\nu,$$

oder bezogen auf 1 Grammatom

$$ds = \frac{12\pi}{c^3}\,V\nu^2\,d\nu \qquad (3/14)$$

(V = Atomvolumen), wenn mit c der Mittelwert der Schallgeschwindigkeit entsprechend $\frac{3}{c^3} = \frac{2}{c^3_{\text{trans}}} + \frac{1}{c^3_{\text{long}}}$ bezeichnet wird. Die höchste Frequenz $\nu_{\max}$ ergibt sich aus der Forderung, daß die Gesamtanzahl der Schwingungen $3N$ betragen soll, d.h.

$$3N = \frac{12\pi V}{c^3}\int\limits_0^{\nu_{\max}} \nu^2\,d\nu,$$

woraus $\nu_{\max} = c\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3}$ folgt. Mit $x = \frac{h\nu}{kT}$ findet man

$$x_{\max} = \frac{hc}{kT}\cdot\sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}. \qquad (3/15)$$

Hieraus ergibt sich der thermische Energieinhalt eines Grammatoms zu

$$U_T = kT\int\limits_0^{3N} P(x)\,ds = 3\,RT\,\frac{3}{x^3_{\max}}\int\limits_0^{x_{\max}} P(x)\,x^2\,dx. \qquad (3/16)$$

Spaltet man den klassischen Energieinhalt $3\,RT$ in Gleichung (3/16) ab, so ergibt sich die DEBYEsche Funktion $D(x)$ zu

$$D(x) = \frac{3}{x^3_{\max}}\int\limits_0^{x_{\max}} P(x)\,x^2\,dx, \qquad (3/16\text{a})$$

deren Verlauf in Abb. 147 dargestellt ist.

Aus der Abbildung geht hervor, daß bei $x = 1$ das Knie der $D(x)$-Kurve liegt, was einer Temperatur von

$$\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k} \tag{3/17}$$

entspricht. Diese Temperatur ist eine Materialkonstante und wird „*charakteristische*" oder *DEBYE-Temperatur* genannt. Je höher Θ im Vergleich zur Zimmertemperatur liegt, um so kleiner wird die spezifische Wärme gegenüber dem klassischen Wert sein.

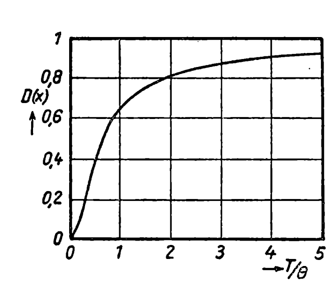


Abb. 147 DEBYE-Funktion

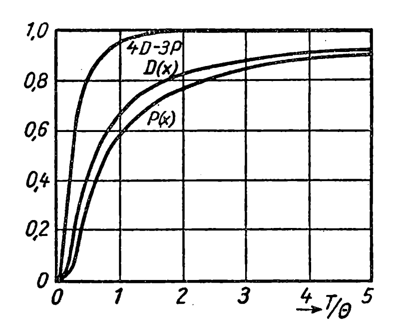


Abb. 148 Spezifische Wärme nach DEBYE

Aus $U_T = 3\,R\,T \cdot D(x_{\max})$ ergibt sich die Atomwärme bei konstantem Volumen durch Differentiation nach T:

$$C_v = 3\,R\left[D + T\frac{\partial D}{\partial T}\right].$$

Mit $\frac{\partial D}{\partial T} = \left(\frac{\partial D}{\partial x_{\max}}\right) \cdot \left(\frac{\partial x_{\max}}{\partial T}\right) = -\frac{h\nu_{\max}}{k T^2} \cdot \frac{\partial D}{\partial x_{\max}}$ und Gleichung (3/16a) findet man schließlich

$$C_v = 3\,R\,[4D(x_{\max}) - 3\,P(x_{\max})]. \tag{3/18}$$

In Abb. 148 sind über $\frac{1}{x} = \frac{T}{\Theta}$ die Funktionen $P(x)$ und $D(x)$ aufgetragen und daraus der Verlauf der Atomwärme C_v konstruiert worden. Unterhalb von $\frac{1}{x} = 1$ fällt die spezifische Wärme sehr steil auf Null ab.

Der Unterschied zwischen C_v und der experimentell feststellbaren spezifischen Wärme C_p für konstanten Druck ist sehr gering und ergibt sich theoretisch zu

$$C_p - C_v = \frac{T\,V\gamma^2}{\varkappa}, \tag{3/19}$$

wenn γ und $\varkappa$ Volumenexpansion und Kompressibilität bedeuten.

Die DEBYEsche Funktion $D(x)$ wird durch partielle Integration integrierbar, wenn man das Integral von Null bis Unendlich erstreckt. Für tiefe Temperaturen ergibt sich daraus

$$C_v = 3\,R \cdot 4 \cdot \frac{\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 = \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \tag{3/20}$$

wonach die spezifische Wärme mit der 3. Potenz der Temperatur bis zum Wert Null abfällt.

Der durch die DEBYEsche Theorie mit guter Näherung vorausgesagte Verlauf der spezifischen Wärme mit abnehmender Temperatur bringt für die experimentellen Verfahren eine Reihe von Schwierigkeiten mit sich, auf die in § 3.28 näher eingegangen werden soll.

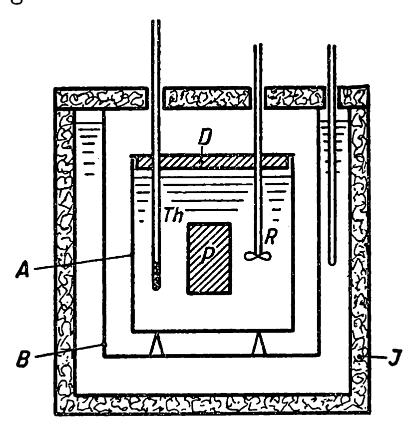


Abb. 149 Flüssigkeitskalorimeter

3.22 *Flüssigkeitskalorimeter (986)*

Ein Flüssigkeitskalorimeter besteht im wesentlichen, wie in Abb. 149 dargestellt ist, aus einem Kalorimetergefäß *A*, das meist aus Kupferblech besteht und mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllt ist. Es enthält außer dem Thermometer *Th* den Rührer *R* (um für eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu sorgen), die beide am starkwandigen Kupferdeckel *D* hindurchgeführt sind. Der Behälter *A* wird wärmeisoliert auf einer Korkunterlage oder Hartgummispitzen in einen zweiten Behälter *B* gestellt und ist durch einen Luftmantel thermisch gegen *B* isoliert. Die Temperatur an der Innenseite von *B* muß während des Versuches konstant gehalten werden, um eine genaue Wärmeübergangskorrektur nach § 3.16 durchführen zu können. Das ganze Kalorimeter wird durch geeignetes Isoliermaterial *I* (Korkschrot, Glaswolle) gegen die Umgebung thermisch geschützt. Als Kalorimeterflüssigkeit dient gewöhnlich *Wasser*, seltener *Anilin* oder *Kreosin.*

Als Thermometer sind BECKMANN-Thermometer (s. § 1.234) mit Hundertstel-Gradteilung in Verwendung, die bei feineren Untersuchungen durch Platinwiderstandsthermometer oder Thermoelemente ersetzt werden. Das Rührwerk muß mit konstanter Umdrehungszahl angetrieben werden, damit die pro

Sekunde entwickelte Rührwärme während der Versuchsdauer unverändert bleibt. Gewöhnlich wird nur mit kleinen Temperaturdifferenzen von einigen Grad gearbeitet; die Temperatur des Außenbehälters B soll zweckmäßig ungefähr die Mitteltemperatur annehmen.

Soll mit dem Flüssigkeitskalorimeter die spezifische Wärme eines Festkörpers bestimmt werden, so wird dieser zunächst gewogen (Masse m) und in einem Vorwärmer auf bekannte Temperatur T_1 gebracht. Läßt man ihn in das Gefäß A fallen, so gibt er die Wärmemenge $\bar{c} \cdot m\,(T_2 - T_1)$ an das Kalorimeter ab, dessen Flüssigkeit sich gleichzeitig um ΔT erwärmt, wenn mit T_2 die Endtemperatur bezeichnet wird. Mit W, der Wärmekapazität des Kalorimeters, findet man die gesuchte *mittlere* spezifische Wärme aus

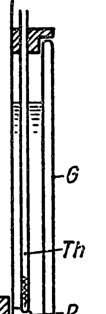


Abb. 150
Flüssigkeitskalorimeter mit Vakuumgefäß

$$\bar{c} = \frac{(\Delta T - \delta)\, W}{m(T_2 - T_1)}, \tag{3/21}$$

wenn δ die Temperaturkorrektion (s. § 3.16) infolge Wärmezustroms und Rührwärme ist. Als Vorwärmer dient in der einfachsten Form ein Mantelgefäß, durch dessen Außenraum gesättigter Wasserdampf geleitet wird. Für höhere Temperaturen werden elektrische Öfen zu diesem Zweck benutzt.

Eine wesentliche Verbesserung stellt das in Abb. 150 vereinfacht dargestellte *Vakuummantel-Kalorimeter* dar, bei dem der Wärmezustrom zum eigentlichen Meßgefäß durch ein verkupfertes oder versilbertes Glasvakuumgefäß G bedeutend verringert wird. Es ist allerdings darauf zu achten, daß sich das Flüssigkeitsniveau beim Eintauchen des Probekörpers nur wenig ändert, da sonst verschiedene Teile der schlecht wärmeleitenden Innenwandung an der Temperaturänderung teilnehmen. Um konstante Außenbedingungen zu erhalten, wird das DEWAR-Gefäß in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperatur automatisch konstant gehalten wird.

Für geringe Genauigkeitsansprüche läßt sich die Wärmekapazität aus den Abmessungen und den spezifischen Wärmen von Kalorimetergefäß und Flüssigkeit berechnen. In Tabelle 49 ist die spezifische Wärme von *Wasser* angegeben.

Tabelle 49 Spezifische Wärme von Wasser in cal/g °C

Temp. (°C)	Spez. Wärme (cal/g °C)	Temp. (°C)	Spez. Wärme (cal/g °C)
0	1,005	30	0,9979
5	1,0030	35	0,9979
10	1,0013	40	0,9981
15	1,0000	45	0,9987
20	0,9990	50	0,9996
25	0,9983		

Die bei Flüssigkeitskalorimetern angewandte Mischungsmethode birgt trotz des einfachen Prinzips in der praktischen Ausführung eine Reihe von Fehlerquellen in sich, welche die Genauigkeit beeinträchtigen: genaue Bestimmung der Wärmekapazität von Gefäß und Flüssigkeit und Wärmeverluste.

3.23 *Metallkalorimeter* (*463*)

Bei dieser Kalorimeterbauweise wird das Flüssigkeitsbad durch einen dickwandigen Behälter aus Silber oder Kupfer ersetzt, der wärmeisoliert in einem Vakuummantelgefäß befestigt ist. Die zuerst von NERNST benutzte Anordnung besitzt gegenüber dem Flüssigkeitskalorimeter den großen Vorteil, daß innerhalb des Meßgefäßes wegen der guten Wärmeleitung von Kupfer bzw. Silber

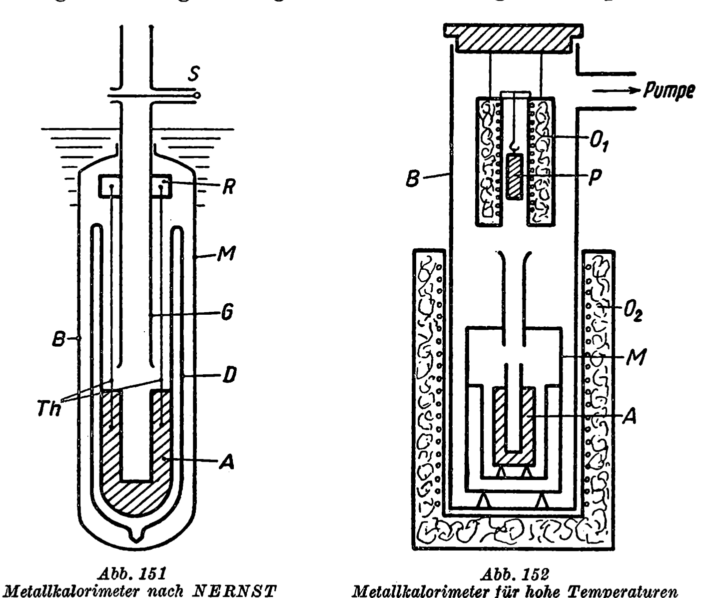


Abb. 151
Metallkalorimeter nach NERNST

Abb. 152
Metallkalorimeter für hohe Temperaturen

der Temperaturausgleich vollkommen ist und eine Rührvorrichtung entbehrlich wird. Ferner bleibt die Masse des Kalorimetergefäßes konstant und ermöglicht eine genaue Angabe der Wärmekapazität. In Abb. 151 ist eine oft verwandte Form dargestellt: der Kupferblock A mit zylindrischer Bohrung ist mittels WOODscher Legierung in einem langen DEWAR-Gefäß D befestigt. Zur Messung der Temperatur sind Thermoelemente Th vorgesehen, deren Hauptlötstellen in den Kupferblock eingelassen sind, während sich die Nebenlötstellen in einem Kupferring R von konstanter Temperatur befinden. Der zu untersuchende Probekörper wird durch ein Glasrohr G eingeführt, das oben durch einen Schieber S verschlossen werden kann. Die gesamte Meßanordnung ist von einem dünnen Kupfermantel M umgeben, um eine konstante Umgebungstemperatur zu erzielen, und taucht in ein Flüssigkeitsbad B. Zur Erhöhung der Meßempfindlichkeit werden bis zu 10 Thermoelemente zwischen A und R

hintereinander geschaltet. Um den Wärmeaustausch im Innern des Kalorimeters zu verbessern, wird es oft mit Wasserstoff gefüllt.

Bei der Messung der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen ergeben sich zusätzliche Schwierigkeiten. Diese resultieren daraus, daß geeignete Materialien zur Konstruktion des Apparates vorhanden sein müssen, eine konstante und gleichförmige Umgebungstemperatur schwer zu erzielen ist und ferner die Wärmeverluste durch die mit der 4. Potenz der Temperatur ansteigende Strahlung eine merkliche Rolle spielt. In Abb. 152 ist ein Hochtemperatur-Kalorimeter vereinfacht dargestellt. Es besteht aus dem Kupferblock A mit zentrischer Bohrung zur Aufnahme der Versuchsprobe, dem Schutzmantel M zur Verringerung der Strahlungsverluste und einem Röhrenofen O_1 zum Vorwärmen der Probe. Die ganze Apparatur ist in einem Vakuumgefäß B untergebracht und wird durch einen größeren elektrischen Ofen O_2 auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht. Die Probe P wird in O_1 auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt und fällt, nachdem die Halterung magnetisch oder durch Durchbrennen der Aufhängung gelöst ist, in das Kalorimetergefäß A (*130*).

3.24 *Elektrische Vakuumkalorimeter* (*693*)

Diese wohl am häufigsten benutzte, von NERNST angegebene Methode mißt die Temperaturerhöhung in einem Metallkalorimeter, wenn diesem elektrisch eine bekannte Wärmemenge zugeführt wird. Bezeichnet man die vorher bestimmte Wärmekapazität des Kalorimeters wieder mit W, so ergibt sich aus der zugeführten elektrischen Energie $E \cdot I \cdot t$ die mittlere spezifische Wärme der Probe zu

$$c = \frac{1}{m}\left(\frac{E \cdot I \cdot t}{\Delta T - \delta} - W\right). \qquad (3/22)$$

Um Wärmeverluste durch Leitung und Konvektion zu unterbinden, wird das Innere des Kalorimeters evakuiert. Dieser Apparat, der in verschiedenen Ausführungsformen verwendet wird, ist in Abb. 153 dargestellt. Er besteht aus dem eigentlichen Meßgefäß A aus *Kupfer* oder *Silber*, das außen mit einem Gewinde zur Aufnahme der Heizwicklung H und eventuell des Widerstandsthermometers versehen ist. Vielfach kann das Widerstandsthermometer gleichzeitig als Heizwicklung verwendet werden, wodurch nur zwei Zuleitungen benötigt werden, die außerdem als Aufhängung dienen. Das Vakuumgefäß wird entweder in ein DEWAR-Gefäß gestellt oder außen versilbert in ein Flüssigkeitsbad getaucht.

In vielen Fällen, besonders bei der Messung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen, wo die Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes vergleichbar mit der des Probekörpers wird, wird dieser mit der Heizwicklung selbst versehen und im Vakuumgefäß aufgehängt. Die Wärmezufuhr kann auch durch elektrische Wirbelströme (*201*) oder langsame Kathodenstrahlen (*552*) erfolgen. Bei sehr tiefen Temperaturen kommen besondere Methoden zur Anwendung, auf die in § 3.28 eingegangen werden soll.

In Abb. 154 ist ein NERNST-Kalorimeter dargestellt das von VOLGER (*950*) zur Messung der spezifischen Wärme von *Barium-Titanat* zwischen 100 und

410° K verwendet wurde. Das durch einen Bleiring abgedichtete Vakuumgefäß A befindet sich in einem Flüssigkeitsthermostaten (s. § 1.85) und ist über einen Pumpstutzen mit einer Hochvakuumpumpe verbunden. Innerhalb von A ist ein als Strahlungsschutz wirkender Metallzylinder S an dünnen Nylonfäden aufgehängt und mit einer Heizwicklung versehen. Die zylindrische Versuchsprobe P hängt ebenfalls an dünnen Nylonfäden F und besitzt eine Heizwicklung H aus Chromnickeldraht von 0,1 mm Stärke. Mit Hilfe der Silber-Konstantan-Thermoelemente Th_1 und Th_2 werden die Temperaturen von Probe und

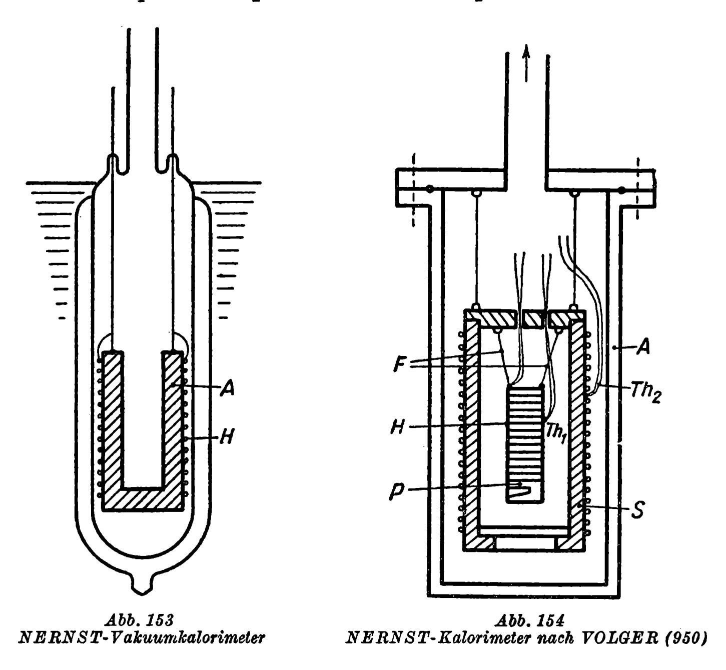


Abb. 153
NERNST-Vakuumkalorimeter

Abb. 154
NERNST-Kalorimeter nach VOLGER (950)

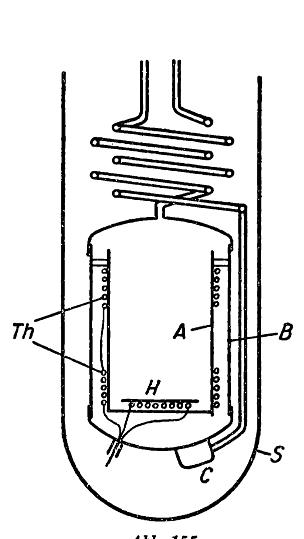
Schutzmantel gemessen. Um einen geringen Temperaturgang während des Vor- und Nachversuches zu erzielen, wird die Temperatur des Strahlungsschutzes etwa gleich der der Probe eingestellt.

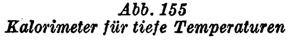
Von ASTON (*31*) wird ein besonders für tiefe Temperaturen geeignetes Kalorimeter beschrieben, das mit Kupfer-Konstantan-Thermoelementen ausgerüstet ist. Weitere Bauarten des NERNSTschen Kalorimetertyps werden von PEARLMAN und KEESOM (*722*), HOROWITZ, SILVIDI, MALAKER und DAUNT (*432*), WERNER (*974*), DE SORBO (*879*) und GRIFFEL, SKOCHDOPOLE und SPEDDING (*340*) beschrieben, die ebenfalls auf ein besonderes Kalorimetergefäß wegen der damit verbundenen zusätzlichen Wärmekapazität verzichten. Die zu untersuchende Probe wird dabei an möglichst dünnen, schlecht wärmeleitenden Fäden im Innern eines Metallgefäßes, das evakuiert werden kann, aufgehängt. Als Heizdraht dient meist dünner Konstantandraht, der mit *Glyptal* auf die Probe gekittet wird. Die Drähte des Widerstandsthermometers, das oberhalb von 20° K aus dünnem Bleidraht und unterhalb dieser Temperatur

aus 0,05 mm Phosphorbronzedraht besteht, werden auf dieselbe Weise auf der Probe befestigt. Um die Wärmekapazität des Kittes berücksichtigen zu können, wurde dessen spezifische Wärme gesondert zwischen 4 und 100° K bestimmt, wofür sich unterhalb von 15° K der Wert $c = 2{,}2 \cdot 10^{-4} T^2$ J/g °K ergab. Oberhalb von 20° K wurden folgende Werte gefunden:

$T =$	20	30	40	50	60	80	100° K
$c =$	0,11	0,20	0,29	0,38	0,49	0,79	1,15 J/g °K.

Vielfach wird als Thermometer auch ein ALLEN-BRADLEY-Kohlewiderstand von 1 W Belastbarkeit (s. § 1.64) mit Erfolg benutzt, der sich bis 80° K als zuverlässig erwies. Bei sehr tiefen Temperaturen soll im Kalorimetergefäß das Vakuum 10^{-6} Torr nicht übersteigen.




Abb. 155
Kalorimeter für tiefe Temperaturen

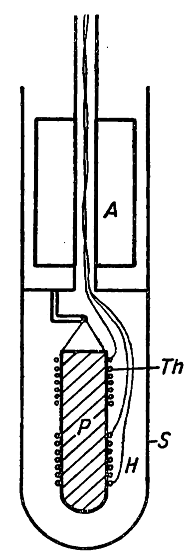


Abb. 156
Kalorimeter nach HILL und SMITH

Die in theoretischer Hinsicht besonders interessierenden Messungen der spezifischen Wärme von Metallen stellen hohe Anforderungen an die Wärmeisolation und Genauigkeit der Temperaturmessung.

Von HILL (*408*) wird ein Kalorimeter beschrieben, das sich besonders zur Messung der spezifischen Wärme von *Salzen* in Pulverform eignet und mit einem kleinen Heliumkryostaten zusammengebaut wird. Es besteht, wie in Abb. 155 skizziert ist, aus einem dünnwandigen Kupfergefäß A von nur 0,2 mm Wandstärke und etwa 40 mm Durchmesser, das von einem zweiten Gefäß B umgeben ist. Am Boden des ersten ist die flache Heizspule H befestigt; die Widerstandsthermometer Th sind um das innere Gefäß gewickelt. Um das Kalorimeter zunächst auf die Ausgangstemperatur abzukühlen, ist an B ein kleiner Kupferbehälter C angelötet, in dem Helium kondensiert werden kann.

Das ganze Kalorimeter ist durch dünnwandige Neusilberröhrchen mit dem Heliumkryostaten verbunden und wird von einem Strahlungsschutz S umgeben. Die Wärmekapazität dieser Konstruktion beträgt 0,001 cal/°K bei 2°K und 2,31 cal/°K bei 100°K.

HILL und SMITH (*410*) haben für Messungen der spezifischen Wärme von *Beryllium* bei tiefen Temperaturen die in Abb. 156 schematisch dargestellte Apparatur benutzt. Die zylindrische Probe P hängt an dünnen Nylonfäden an der Unterseite des Heliumbehälters A und ist von einem Strahlungsmantel S umgeben. Zwischen 4 und 25°K wurde ein Konstantan-Widerstandsthermometer von 1000 Ohm, bei höheren Temperaturen ein Platin-Thermometer von 120 Ohm Widerstand bei Zimmertemperatur benutzt; der Heizer bestand aus dünnem Konstantandraht von 700 Ohm Widerstand.

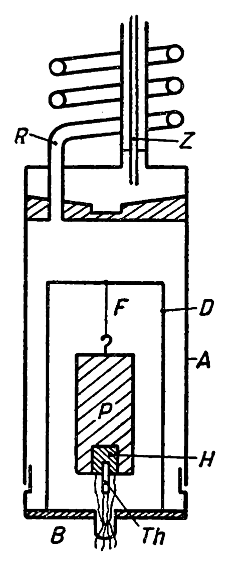


Abb. 157 Kalorimeter nach CLEMENT und QUINNELL

Ähnliche Versuchsanordnungen sind von ESTERMANN, FRIEDBERG und GOLDMAN (*254*), CLEMENT und QUINNELL (*145*) und BROWN, ZEMANSKY und BOORSE (*116, 117*) beschrieben worden und dienten zu Untersuchungen an Metallen zwischen 1,5 und 20°K. Die von CLEMENT und QUINNELL benutzte Apparatur (Abb. 157) besteht aus dem zylindrischen Messinggefäß A, dessen Boden B weich eingelötet ist. Die Versuchsprobe P hängt an einem Nylonfaden F in einem Gestell D aus Chromnickeldraht und enthält den Heizer H und das Kohleschichtthermometer Th, die mit Zement eingekittet sind. Die elektrischen Zuleitungen werden vakuumdicht durch eine Kovar-Einschmelzung am Boden B geführt. Im oberen Teil des mit einem Zwischendeckel versehenen Vakuumgefäßes A kann über die strahlungsgeschützte Zuleitung Z Helium oder Wasserstoff kondensiert werden; das eigentliche Meßgefäß kann evakuiert oder zum Temperaturausgleich vor Beginn des Versuches mit Heliumgas über das gewendelte Zuleitungsrohr R gefüllt werden. Die Messungen der spezifischen Wärme werden halb automatisch in der Weise durchgeführt, daß abwechselnd 300 s geheizt und 300 s Nachperiode eingeschaltet wird, wobei die dem Heizer zugeführte Leistung so eingestellt ist, daß sich die Temperatur der Probe nur um 0,05 bis 0,5°K erhöht.

Ähnliche Verfahren wurden von CLUSIUS und SCHACHINGER (*154*) und GITTINGS (*315*) angewandt, wobei auf eine besonders geringe thermische Trägheit des Heizers Wert gelegt wurde. JONES, GORDON und LONG (*481*) bestimmten die Wärmekapazitäten von *Uran*, *Urantrioxyd* und *Urandioxyd* zwischen 15 und 300°K und benutzten hierzu einen Uranzylinder von etwa 2 kg Gewicht.

WEIL (*967*) gibt zur Untersuchung der spezifischen Wärme von *Halbleitern* eine neuartige Methode an, die mit einem Heizer aus dünner Platinhaut arbeitet, mit der die plattenförmige Probe überzogen wird. Durch diese Heizschicht wird ein kurzer Stromstoß (Kondensatorentladung) geschickt, wodurch sich die Temperatur der Probe um etwa 2 bis 4°C erhöht. BAXTER (*42*) benutzt für

dünne Metalldrähte ein ähnliches Verfahren. Durch einen kurzen Stromstoß von einigen Hundertstel Sekunden Dauer, dessen Verlauf oszillographiert wird, erhitzt sich der Draht bis zum Schmelzpunkt. Kennt man die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, so kann aus den Strom- und Spannungskurven zu jedem Zeitpunkt die Temperatur ermittelt werden. Aus zugeführter Energie und Temperaturerhöhung ergibt sich die spezifische Wärme für den ganzen Temperaturbereich, da die Wärmeverluste innerhalb der kurzen Erwärmzeit vernachlässigt werden können. NATHAN (*691*) beschreibt eine Versuchsanordnung, die nach ähnlichen Gesichtspunkten entworfen ist und Einblick in den Verlauf der spezifischen Wärme von Kohlenstoffstahl an den Phasenumwandlungspunkten geben soll.

3.25 *Isotherme Kalorimeter*

Die bisher beschriebenen Erwärmungskalorimeter lassen sich als isotherm arbeitende Kalorimeter benutzen, wenn die zu messende Wärmemenge durch eine entgegengesetzte, genau einzuregelnde und zu messende Wärmemenge kompensiert werden kann. Des weiteren lassen sich isotherm ablaufende Phasenumwandlungen, wie Schmelzen, Verdampfen oder Kondensation, zur Messung der spezifischen Wärme und von Wärmetönungen anwenden.

3.251 **Kompensationskalorimeter**

Das Kompensationsverfahren gestaltet sich besonders einfach, wenn es sich um die Feststellung negativer Wärmemengen handelt. In diesem Fall wird die Anfangstemperatur so eingestellt, daß der Wärmeverlust an die Umgebung möglichst gering ist und die zu messende Wärmetönung durch zugeführte elektrische Energie kompensiert wird. Zur Temperaturkontrolle dient ein Differentialthermometer, z. B. ein Differentialthermoelement (s. § 1.34), das sogar zur selbsttätigen Regelung der Kompensationsenergie benutzt werden kann.

In Flüssigkeitskalorimetern können endotherme Wärmetönungen durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, exotherme durch Zusatz von Ammoniumnitratlösung kompensiert werden.

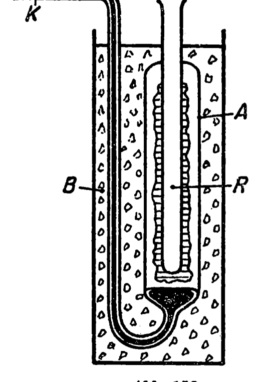


Abb. 158
BUNSENsches Eiskalorimeter

TIAN (*925*) hat ein Kompensationskalorimeter angegeben, das nur 7 cm³ faßt und zum Abgleich exothermer Wärme den PELTIER-Effekt (s. § 1.31) verwendet. Zur Erzeugung der PELTIER-Wärme und zur Messung der Differenztemperatur sind zwei Thermosäulen angeordnet. Ein ähnliches Verfahren wird auch von CALVET (*126*) veröffentlicht.

3.252 **Eiskalorimeter**

Das von BUNSEN angegebene Instrument (Abb. 158) besteht aus dem Gefäß *A*, das mit luftfreiem Wasser gefüllt und durch ein mit Quecksilber gefülltes Rohr mit einer Meßkapillaren *K* verbunden ist. In das Ge-

fäß A ragt ein unten verschlossenes, dünnwandiges Rohr R, in das die zu untersuchende Substanz gebracht wird. Das ganze Kalorimeter wird durch ein zweites mit geschabtem Eis und Wasser gefülltes Gefäß B auf dem Eispunkt gehalten und durch eine zusätzliche Isolierung gegen Wärmezustrom geschützt. Vor Beginn des Versuchs wird durch Einfüllen einer Kältemischung (s. § 6.1, z. B. Eis und Kochsalz) um das Rohr R ein Eismantel erzeugt, wodurch sich der Quecksilberfaden in K nach links verschiebt. Da 1 g Eis von 0°C das Volumen 1,0907 cm³, 1 g Wasser von 0° 1,0001 cm³ einnimmt, entspricht eine während des Schmelzvorgangs an K beobachtete Volumenverminderung von 1 cm³ einer geschmolzenen Eismenge von $\frac{1}{0{,}0906} = 11{,}035$ g. Da die Schmelzwärme von Eis bei 0° $r = 79{,}7$ cal/g beträgt, entspricht eine Volumenverminderung von 1 cm³ der zugeführten Wärmemenge von $11{,}035 \cdot 79{,}7 = 879{,}2$ cal.

Um die spezifische Wärme eines Festkörpers der Masse m zu ermitteln, wird dieser zunächst auf die Temperatur t°C erwärmt und in das Röhrchen R geworfen. Die Versuchssubstanz kühlt sich dabei auf 0° ab und bewirkt durch den Schmelzvorgang eine Volumenverminderung v, die an der Meßkapillaren abgelesen wird. Hieraus errechnet sich die mittlere spezifische Wärme $\bar{c}$ zu

$$\bar{c} = \frac{v}{t \cdot m} \cdot 879{,}2 \text{ (cal/g)}.$$

Von GINNINGS, DOUGLAS und BALL (*314*) ist eine wesentlich verbesserte Ausführungsform des Eiskalorimeters angegeben worden, das speziell zur Messung der Enthalpieunterschiede von flüssigem *Natrium* konstruiert wurde, sich jedoch auch für Festkörper eignet. Das Gerät besteht aus den beiden Pyrexglasbehältern A und B mit Kupferdeckeln und dem eigentlichen Kalorimeterrohr C aus verzinntem Kupferrohr, das mit dünnen Kupferscheiben D versehen ist, um die für die Wärmeübertragung an das Eis E verantwortliche Oberfläche zu vergrößern. Für die Messung der beim Schmelzen des Eises eintretenden Volumenverminderung ist eine dünne Stahlkapillare F vorgesehen, die über ein Nadelventil V aus dem kleinen Quecksilberbehälter G eine abwägbare Menge saugt. Das ganze Kalorimeter taucht in den mit schmelzendem Eis gefüllten Behälter H; die genaue Temperatur wird mit verschiedenen Thermoelementen geprüft. An C ist durch ein thermisch schlecht leitendes Rohr der elektrische Vorwärmofen O angeschlossen, der mit einer Platinheizwicklung versehen ist. Die Probe P hängt an einem dünnen Chromnickeldraht N und wird, nachdem sie die vorgegebene Temperatur erreicht hat, in das Kalorimeter eingeführt.

Das Kalorimeter wird mit Hilfe einer elektrischen Heizvorrichtung von 100 Ohm Widerstand geeicht; die erreichte Genauigkeit beträgt etwa 0,1%.

LEAKE und TURKDOGAN (*590*) beschreiben die Konstruktion und Eichung eines BUNSENschen Eiskalorimeters, das im wesentlichen dem Gerät von GINNINGS gleicht, für Messungen bei hohen Temperaturen. Zur Eichung des Instrumentes wird eine genau in das Kalorimeterrohr passende zylindrische elektrische Heizvorrichtung verwendet, die mit Konstantandraht bewickelt ist und einen Widerstand von 60 Ohm besitzt. Die erreichbare Genauigkeit beträgt 0,05%.

Das Prinzip des Eiskalorimeters ist nicht auf die Verwendung von Wasser beschränkt; es wurden ähnliche Apparate mit schmelzendem *Anetol* (21,6°C), *Orthokresol* (31,1°C), *Diphenylmethan* (24,68°C) und *Diphenyläther* (28°C) verwendet. THOMAS (*922*) gibt ein isothermes Kalorimeter mit *Naphthalin*füllung an, deren Schmelzpunkt bei 80°C liegt, beim Schmelzen eine Volumenänderung von 16% aufweist und die geringe Schmelzwärme von 35,6 cal/g besitzt. Damit ergibt sich für das Naphthalin-Kalorimeter pro Kalorie eine Volumenänderung von 0,00479 gegen 0,00159 cm³/cal beim Eiskalorimeter. Die experimentelle Anordnung entspricht etwa der des in Abb. 158 dargestellten Eiskalorimeters. Zur Messung der beim Schmelzen auftretenden Volumenvergrößerung wird eine geeichte Glaskapillare benutzt.

3.253 Verdampfungskalorimeter

Bei diesem isothermen Kalorimeter wird die zu messende Wärmemenge einer geeigneten Flüssigkeit bei deren Siedetemperatur zugeführt und aus der verdampften Flüssigkeitsmenge zahlenmäßig ermittelt. Dabei ist es für die erreichbare Genauigkeit wesentlich, daß die verdampfende Flüssigkeit sich bei konstant gehaltenem Sättigungsdruck auf der Siedetemperatur befindet. Wie in § 4.5 näher ausgeführt wird, hängt die Verdampfungswärme stark vom Sättigungsdruck ab, weshalb dieser konstant gehalten und genau bestimmt werden muß. Beträgt die Verdampfungswärme bei der gewählten Siedetemperatur r (cal/g) und werden durch die Zufuhr der Wärmemenge Q von der Flüssigkeit m g verdampft, so gilt

$$Q = m \cdot r \text{ (cal)}.$$

Die verdampfte Flüssigkeitsmenge wird entweder durch Differenzwägung des Flüssigkeitsbades oder dadurch bestimmt, daß man das Dampfvolumen bei bekannter Temperatur und zugehörigem Druck bestimmt und aus der Dampfdichte auf die verdampfte Flüssigkeitsmenge schließt.

Messungen dieser Art können durch Wärmeverluste und Siedeverzug merklich beeinflußt werden, lassen sich aber in vielen Fällen mit großer Genauigkeit ausführen. Soll die spezifische Wärme eines Festkörpers bestimmt werden, so ist dieser in einem Flüssigkeitsbad oder für höhere Temperaturen in einem elektrischen Ofen auf bekannte Temperatur vorzuwärmen und wird dann in das Bad der siedenden Flüssigkeit getaucht. Besonders einfach werden diese Messungen durch Verwendung niedrig siedender verflüssigter Gase, wie Stickstoff, Wasserstoff oder für sehr tiefe Temperaturen Helium (*128*).

In Tabelle 50 sind für einige geeignete Flüssigkeiten Siedetemperatur T_s bei Normaldruck, Verdampfungswärme r und spezifisches Volumen v'' der siedenden Flüssigkeit angegeben.

3.254 Kondensationskalorimeter

Der zu untersuchende Körper von der Masse m hängt an einem feinen Draht an einer empfindlichen Waage im Innern des Kalorimeterraumes bekannter Temperatur t. Leitet man plötzlich gesättigten Dampf, der durch Drahtnetze von tropfbarer Flüssigkeit befreit ist, in das Kalorimeter, so kondensiert eine

bestimmte Dampfmenge auf dem anfangs kälteren Körper, bis dieser die Dampftemperatur t_0 angenommen hat. Schützt man den Körper gegen Abtropfen der kondensierten Flüssigkeit durch ein darunter befestigtes dünnwandiges Platinschälchen, so entspricht dem Differenzgewicht w eine übergegangene Wärmemenge $Q = w \cdot r$ (r = Kondensationswärme). Die mittlere spezifische Wärme des Körpers ergibt sich dann aus der Beziehung

$$c = \frac{w}{m} \frac{r}{t_0 - t}. \tag{3/23}$$

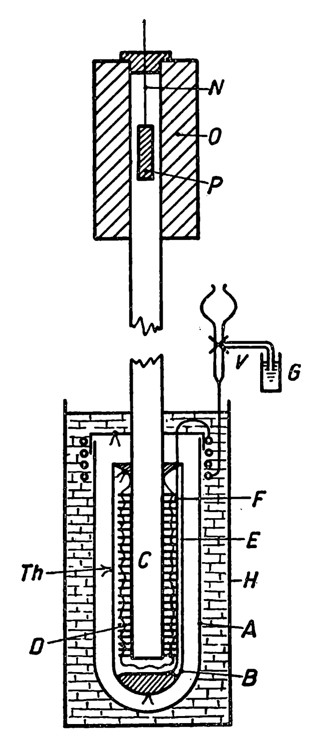




Abb. 159 Eiskalorimeter nach (314)

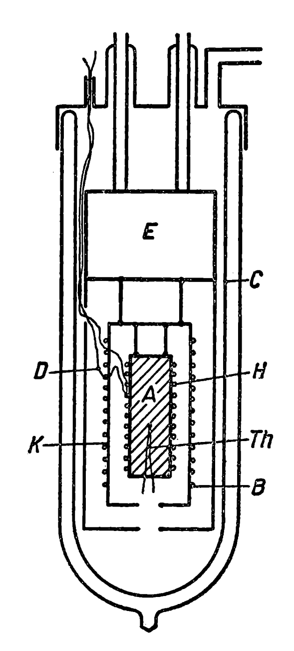


Abb. 160 Adiabatisches Kalorimeter

Tabelle 50 Siedetemperatur, Verdampfungswärme und spez. Volumina von Flüssigkeiten

Flüssigkeit	T_s (°K)	r (cal/g)	v'' (dm³/g)
Wasser	373,16	538,9	0,00104
Äthyläther	308,2	86,4	0,00140
Sauerstoff	91,2	50,8	0,00087
Stickstoff	77,32	47,6	0,00124
Wasserstoff	20,39	106,5	0,0141
Helium	4,21	5,5	0,0080

In den meisten Fällen wird gesättigter Wasserdampf verwendet, mit dem die spezifische Wärme zwischen 100°C und etwas tieferen Temperaturen bestimmt werden kann. Berücksichtigt man die mit dem Dampfdruck veränderliche Kondensationswärme r und den statischen Auftrieb im Dampf, kann diese Methode sehr genau sein.

3.26 *Adiabatische Kalorimeter*

Durch besondere Hilfsmittel läßt sich das elektrische Vakuumkalorimeter so umbauen, daß während des Meßvorgangs der äußere Schutzmantel des Kalorimeters immer dieselbe Temperatur wie das Kalorimetergefäß bzw. der Probekörper einnimmt. Diese Methode eignet sich vor allem für Untersuchungen, bei denen sich die Wärmeentwicklung über größere Zeitabschnitte erstreckt, wie z. B. bei biologischen Arbeiten. Die Temperaturkorrektionen im Vor- und Nachversuch werden bei dieser Methode sehr klein und ermöglichen die Messung sehr kleiner Wärmemengen mit relativ hoher Genauigkeit. Auch zur Bestimmung der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen empfiehlt sich dieses Verfahren besonders, da bei kleinen Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Schutzmantel die Wärmeübertragung durch Strahlung klein wird (*673*).

Der prinzipielle Aufbau eines adiabatischen Kalorimeters ist in Abb. 160 dargestellt. Es besteht aus dem eigentlichen Kalorimetergefäß A bzw. der zu untersuchenden Probe, die mit der Heizwicklung H und dem Thermoelement Th versehen sind und an dünnen, schlecht wärmeleitenden Halterungen befestigt werden. Die Meßprobe umgibt der Schutzmantel B aus dünnem Kupfer- oder Silberblech, der ebenfalls mit Hilfe einer Heizwicklung K erwärmt werden kann. Um Adiabasie gewährleisten zu können, wird die Differenztemperatur zwischen A und B mit einem Differential-Thermoelement (Thermosäule) D gemessen. Zur Vermeidung von Meßfehlern durch Wärmeleitung und Konvektion sowie Wärmezustrom durch Strahlung bringt man das Kalorimeter in ein versilbertes DEWAR-Gefäß C und evakuiert den Innenraum. Um Messungen bei tiefen Temperaturen ausführen zu können, wird ein kleiner Kupferbehälter E an dünnwandigen Neusilberröhrchen am Kalorimeterdeckel aufgehängt und mit flüssigem Stickstoff, Wasserstoff oder Helium gefüllt. Um den Temperaturausgleich zu beschleunigen, wird Wasserstoff oder Helium von einigen Torr Druck eingeleitet und vor Beginn des Versuches wieder abgepumpt.

Zur Messung der spezifischen Wärme wird zunächst im Vorversuch Temperaturgleichgewicht zwischen A und B hergestellt und während des Hauptversuchs durch gleichzeitiges Heizen des Schutzmantels B aufrechterhalten. Zu diesem Zweck werden während der Heizperiode *beide* Heizwicklungen H und K eingeschaltet und der durch K fließende Heizstrom im einfachsten Fall von Hand so geregelt, daß das Differentialthermoelement keinen Anschlag zeigt. Diese Aufgabe kann mit großer Genauigkeit und ohne merkliche Phasenverschiebung automatisch gelöst werden, wie in § 1.8 ausgeführt wurde.

Von DAUPHINEE, MCDONALD und PRESTON-THOMAS (*199*) wird eine halbautomatische Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme zwischen Zimmertemperatur und 20°K beschrieben, bei der der Probe dauernd JOULEsche Wärme zugeführt und der Schutzmantel immer auf Probentemperatur gehalten

wird. Probentemperatur, Differenztemperatur, Zeit und Heizleistung werden gleichzeitig auf einem Registrierstreifen aufgezeichnet, lediglich das Ein- und Ausschalten wird von Hand erledigt. Mit diesem Kalorimeter, dessen Genauigkeit 0,1% betragen soll, wurde zwischen 55 und 315°K die spezifische Wärme von *Natrium* gemessen.

Von PHIPPS (*730*) wird die Konstruktion eines adiabatischen Kalorimeters angegeben, das vor allem zur Messung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten zwischen 0 und 100°C dient (s. auch § 3.3). Das thermische Gleichgewicht zwischen Probe und Schutzmantel wird mit Differentialthermoelement und Spiegelgalvanometer gemessen und elektronisch über einen Photozellenkompensator (s. § 1.821) eingeregelt. Mit einer zehnfachen Thermosäule aus Kupfer-Konstantan lassen sich Temperaturdifferenzen von 0,002°C bequem messen. Heizstrom und -spannung werden potentiometrisch auf 0,02% genau bestimmt, die Heizzeit wird mit einer Genauigkeit von 0,04% festgestellt.

GRIFFEL, SKOCHDOPOLE und SPEDDING (*340*) haben die spezifische Wärme von *Gadolinium* in einem adiabatischen Kalorimeter bestimmt, wozu sie einen Probezylinder von etwa 500 g Gewicht und zur Temperaturmessung ein Platin-Widerstandsthermometer benutzten. Gewisse Schwierigkeiten bereitete die schlechte Wärmeleitung des Metalls und die Erfassung der Anomalität der spezifischen Wärme beim Umwandlungspunkt bei 18,6°C.

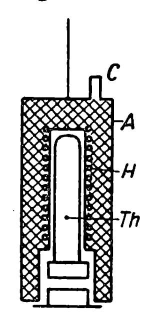


Abb. 161 Adiabatisches Kalorimeter nach (710)

Ein ähnliches Problem mußte von OSBORNE und WESTRUM (*710*) bei Untersuchungen der Wärmekapazität von *Thoriumdioxyd* gelöst werden, dessen thermische Leitfähigkeit in Pulverform ebenfalls sehr gering ist. Zu diesem Zweck wurde ein adiabatisches Kalorimeter nach der in Abb. 161 dargestellten Konstruktion verwendet. Es besteht aus dem dünnwandigen vergoldeten Kupferbehälter *A* mit nur 0,25 mm Wandstärke, dessen Kopfstück während des Abkühlens thermisch leitend mit dem Schutzmantel verbunden ist. Im Innenrohr des doppelwandigen Gefäßes ist der Heizer *H* aus Konstantandraht und das Platin-Widerstandsthermometer *Th* mit 25 Ohm Widerstand untergebracht. Zwischen Innen- und Außenrohr von *A* sind dünne Kupferbleche von 0,1 mm Stärke eingelötet. Um guten thermischen Kontakt zwischen Probe und Kalorimeter zu gewährleisten, wird das vorher evakuierte Gefäß mit reinem Helium gefüllt, das bei 25°C Atmosphärendruck besitzt. Die Wärmezufuhr wird so eingestellt, daß der Temperaturanstieg pro Minute höchstens 1° beträgt.

Zu den adiabatischen Kalorimetern ist ferner die von POCHAPSKY (*739*) angegebene Methode zu zählen, mit der die Wärmekapazität von *Silberbromid* untersucht wurde. Durch zwei parallel geschaltete dünne Platindrähte, von denen einer durch eine Schicht der Probesubstanz bedeckt war, wurden sehr kurze Stromstöße geschickt. Aus oszillographisch aufgenommenen Strom- und Spannungskurven konnte der Temperaturverlauf und die Wärmezufuhr entnommen und daraus die Wärmekapazität berechnet werden.

3.27 *Differentialkalorimeter*

Das Differentialkalorimeter, auch *Zwillingskalorimeter* genannt, besteht aus zwei völlig gleichartigen Kalorimetergefäßen, die, voneinander thermisch isoliert, sich in einem gemeinsamen Schutzmantel konstanter Temperatur befinden. Durch eine symmetrische Anordnung der beiden Gefäße wird dafür gesorgt, daß diese denselben Wärmeverlust aufweisen. Während die zu bestimmende Wärmemenge dem einen Gefäß zugeführt wird, beheizt man das andere elektrisch in der Weise, daß mit einem Differential-Thermoelement zwischen beiden Behältern keine Temperaturdifferenz nachzuweisen ist. Unter diesen Versuchsbedingungen sind die in beiden Kalorimetern entwickelten Wärmemengen gleich; die wegen nicht vollkommener Übereinstimmung der Wärmekapazitäten der zwei Behälter und ihrer Wärmeverluste erforderlichen Korrekturen sind meist geringfügig.

Von Adcock und McGlashan (7) wird ein Zwillingskalorimeter beschrieben, mit dem Mischungswärmen organischer Flüssigkeiten auf 0,1 J genau gemessen werden können. Zur Messung der Temperaturdifferenz dient eine Thermosäule aus 5 Kupfer-Konstantan-Elementen. Im zweiten Gefäß wurde die Wärmetönung des im ersten Behälters stattfindenden Mischungsvorganges elektrisch kompensiert.

Brouty und Calvet (*114*) haben ebenfalls ein Differential-Mikrokalorimeter angegeben, mit dem die spezifische Wärme schwach leitender Stoffe bestimmt wurde.

3.28 *Kalorimetrie bei sehr tiefen Temperaturen*

Der für die Bestätigung der Debyeschen Theorie (s. § 3.21) interessante Temperaturbereich unterhalb von etwa 20° K bietet der Kalorimetrie eine Reihe experimenteller und grundsätzlicher Schwierigkeiten. Die spezifische Wärme der meisten Metalle nimmt bei Abkühlung auf 10° K bereits auf 1 bis 10% der Werte bei Zimmertemperatur ab und fällt zu noch tieferen Temperaturen nach Gleichung (3/20) mit der 3. Potenz der Temperatur. Der außerordentlich kleine Energieinhalt der Festkörper bei sehr tiefen Temperaturen setzt für seine Bestimmung daher eine ausgezeichnete thermische Isolation der Probe gegen die Umgebung und andrerseits eine sehr genaue Temperaturmessung (s. § 1.6) voraus. Die dosierte Zufuhr der erforderlichen sehr geringen Wärmemengen macht besonders bei Salzen infolge der geringen thermischen Leitfähigkeit dieser Stoffe Schwierigkeiten. Soll die spezifische Wärme eines supraleitenden Metalls in einem Magnetfeld, d. h. im normalleitenden Zustand, bestimmt werden, muß außerdem die Temperaturanzeige des Thermometers von der magnetischen Induktion unabhängig sein.

In Abb. 162 ist schematisch die von Brown, Zemansky und Boorse (*117*) benutzte Versuchsanordnung dargestellt, mit der die Wärmekapazität von *Niobium* im normal- und supraleitenden Zustand untersucht wurde. Die Versuchsprobe P von 50 g Gewicht hängt an einem feinen Nylonfaden im Kalorimetergefäß A; ihre Temperatur wird mit Hilfe eines Kohleschichtwiderstandsthermometers (s. § 1.64) bestimmt. Zur Wärmezufuhr ist die Probe mit einer feindrähtigen Konstantanwicklung H versehen, die bifilar mit Hilfe von Glyp-

tallack aufgeklebt wird. Die Zuführungen zum Thermometer und Heizer bestanden aus sehr dünnem aufgewickeltem Kupferdraht von je 1 m Länge. Das durch ein weites Rohr R evakuierbare Kalorimetergefäß befand sich in einem Heliumkryostaten B, der von einem ebenfalls evakuierten Metallgefäß C umgeben war. Die gesamte Anordnung war in einem DEWAR-Gefäß D, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt war, untergebracht. Für die Messung der spezifischen Wärme der *Niobium*-Probe im normalleitenden Zustand wurde ein transversales Magnetfeld von etwa 5000 Oe angelegt. Ähnliche Meßverfahren sind von ESTERMANN, FRIEDBERG und GOLDMAN (*254*) zwischen 1,8 und 4,2° K, HOROWITZ, SILVIDI, MALAKER und DAUNT (*432*) für Messungen an *Blei* bis herab zu 0,1° K, KEESOM und PEARLMAN (*529*), RAMAMNATHAN und SRINIVASAN (*762*) für *Zinn* und WORLEY, ZEMANSKY und BOORSE (*1000*) für die Bestimmung der Wärmekapazität von *Vanadium* zwischen 1,8 und 12° K benutzt worden. HILL (*408*) gibt die Konstruktion eines Kalorimeters an, das mit einem SIMON-Expansionsverflüssiger für Helium (s. § 6) zusammengebaut ist.

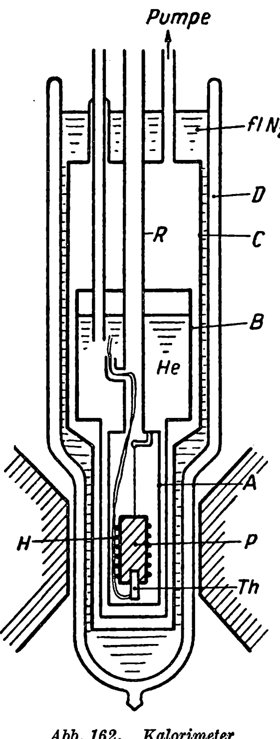


Abb. 162. Kalorimeter für sehr tiefe Temperaturen

Für Messungen unterhalb einer Temperatur von etwa 0,7° K, die noch durch Abpumpen von flüssigem Helium erreicht werden kann, muß die Versuchsprobe mit Hilfe der adiabatischen Entmagnetisierung (s. § 6.8) abgekühlt werden. Zu diesem Zweck wird sie über einen „thermischen Schalter" (s. § 5.264) mit dem paramagnetischen Salz wärmeleitend verbunden; gleichzeitig kann die Temperatureichung mit Hilfe der magnetischen Suszeptibilität des Salzes durchgeführt werden. Der thermische Schalter besteht aus einem Bleidraht, dessen thermische Leitfähigkeit im supraleitenden Zustand etwa 1000mal geringer ist als bei Normalleitung im überkritischen Magnetfeld. GOODMAN (*328*) hat auf diese Weise die spezifische Wärme von *Aluminium* im supraleitenden Zustand zwischen 1,2 und 0,25° K bestimmt. Als Thermometer wurde ein Kohleschicht-Widerstandsthermometer verwendet, dessen Angaben bei „eingeschaltetem" thermischem Schalter an die magnetische Temperatur angeschlossen wurden. SAMOILOV (*817*) benutzt eine ähnliche Apparatur zur Bestimmung der Wärmekapazität von *Cadmium* zwischen 0,3 und 0,9° K, wobei Eisen-Ammonium-Alaun als paramagnetisches Salz und ein Bronze-Widerstandsthermometer zur Temperaturmessung verwendet wurden.

Für Untersuchungen an Metallen bei tiefen Temperaturen ist auch die von ÅNGSTRÖM angegebene Methode besonders geeignet, die auf der Ausbreitung von periodischen Temperaturwellen in einem Stab beruht und vor allem zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit $k = \frac{\lambda}{C \cdot \gamma}$ herangezogen wird. Bei

diesem in § 5.241 näher beschriebenen Verfahren wird der zylindrische Probestab an einem Ende auf konstante Temperatur gebracht, während durch eine Heizwicklung das andere Ende periodisch beheizt wird. Durch zwei dazwischenliegende Temperaturmeßstellen wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Temperaturwellen und deren Amplitudendämpfung gemessen, woraus sich die Temperaturleitzahl k berechnen läßt. Wird die Heizung im stationären Fall mit Gleichstrom beschickt und das Temperaturgefälle im Probestab gemessen, so erhält man unmittelbar die Wärmeleitfähigkeit λ. Aus diesen beiden Messungen findet man bei bekannter Dichte γ die spezifische Wärme zu $c = \frac{\lambda}{k \cdot \gamma}$. Von Howling, Mendoza und Zimmerman (*435*) wurden experimentelle Einzelheiten und vorläufige Meßergebnisse für Metalle bei tiefen Temperaturen angegeben.

Hull, Wilkinson und Wilks (*440*) haben die spezifische Wärme von *flüssigem Helium* zwischen 0,6 und 1,6° K im Gleichgewicht mit gesättigtem Dampf untersucht. Das Kalorimeter bestand aus einem dickwandigen Kupferzylinderchen, das mit Heliumgas von 120 at bei Zimmertemperatur und einer bestimmten Menge paramagnetischen Salzes gefüllt wurde. Nachdem das an einem Nylonfaden aufgehängte Gefäß mit abgepumptem flüssigem Helium vorgekühlt ist, wird es adiabatisch entmagnetisiert, wodurch die Temperatur stark abfällt. Durch Zufuhr einer bekannten Wärmemenge und Temperaturmessung aus der bekannten Abhängigkeit der Suszeptibilität des Salzes von der Temperatur läßt sich die Wärmekapazität des Kalorimeters und bei bekannter spezifischer Wärme des Salzes (Eisenammonium-Alaun) und des Gefäßes daraus die gesuchte spezifische Wärme des Heliums berechnen. Unterhalb von 0,6° K wird die Wärmekapazität des Heliums im Vergleich zum Salz so gering, daß das Verfahren nicht mehr verwendbar ist.

In ähnlicher Weise haben Kapadnis und Dokoupil (*502*) die spezifische Wärme von Mischungen aus flüssigem He^3 und He^4 zwischen 1 und 2,3° K bestimmt. Das nur 54 mm^3 fassende Kalorimeter aus Kupfer ist mit Heizwicklung und Widerstandsthermometer aus Phosphorbronze versehen und von einem dünnwandigen Kupfergefäß umgeben, das mit Heliumgas von niedrigem Druck gefüllt wird. Durch eine dünne gewendelte Kapillare von nur 0,15 mm Innendurchmesser wird das Gasgemisch eingeleitet und kondensiert.

Besondere Bedeutung kommt der experimentellen Bestimmung der spezifischen Wärme von *paramagnetischen Salzen* zu, mit denen, ausgehend von etwa 1° K, durch Entmagnetisieren sehr tiefe Temperaturen erzielt werden, wie bereits in § 1.65 erwähnt wurde. Die aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme berechenbaren Entropiekurven bei veränderlicher Magnetisierung stellen die Berechnungsgrundlage für das adiabatische Entmagnetisierungsverfahren dar (s. § 6).

Für die Bestimmung der Wärmekapazität dieser Salze haben Giauque und Mitarbeiter (*311*) die Probe in eine Glaskapsel eingeschmolzen, deren Temperatur oberhalb von 1° K mit einem Kohleschicht-Widerstandsthermometer gemessen wird. Nach der Entmagnetisierung, deren Endtemperatur aus der Suszeptibilität des Salzvolumens ermittelt wird, dient dieser Widerstand als Heizer.

Zur Verbesserung des Temperaturausgleichs der thermisch leitenden Salzfüllung kann man dieser feine Kupferspäne beimischen.

An Stelle JOULEscher Wärme kann nach dem Vorschlag von SIMON und KURTI (*576*, *577*) die γ-Strahlung eines radioaktiven Präparates verwendet werden. Der Vorteil dieser „Heiz"-Methode besteht darin, daß die Probe gleichförmig beheizt wird, wobei allerdings Sorge zu tragen ist, daß die Dicke der absorbierenden Schicht ausreichend ist. Die von einem 250 mC-Präparat, das in etwa 10 cm Entfernung von der Probe aufgestellt ist, absorbierte Strahlung übersteigt kaum 10 erg/g s, so daß die von PLATZMAN (*738*) geäußerten Bedenken einer chemischen Umwandlung der Probe kaum zutreffen.

Eine weitere Möglichkeit einer definierten Wärmezufuhr bei paramagnetischen Salzen wurde von DE KLERK, STEENLAND und GORTER (*550*) zur Bestimmung der absoluten Temperatur aus der magnetischen benutzt. Durch ein schwaches magnetisches Wechselfeld geeigneter Frequenz lassen sich in der Probe magnetische Verluste erzielen, die sich aus $\chi = \chi' - i\chi''$ (s. § 1.65) zu

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{2} H_0^2 \omega \chi''$$

ergeben. Dabei bedeuten H_0 die Amplitude des magnetischen Wechselfeldes, ω dessen Kreisfrequenz und χ'' die imaginäre Komponente der magnetischen Suszeptibilität.

3.29 *Ergebnisse*

3.291 **Festkörper, allgemein**

Nach der DEBYEschen Theorie der spezifischen Wärme von Festkörpern soll diese bei sehr tiefen Temperaturen entsprechend Gleichung (3/20) mit der 3. Potenz der absoluten Temperatur ansteigen und sich dem klassischen Wert 3 R bei höheren Temperaturen nähern. Die dabei auftretende charakteristische oder DEBYE-Temperatur Θ hängt von den elastischen Eigenschaften des Kristallgitters ab und kann sowohl aus der Schallgeschwindigkeit als auch aus thermischen Messungen bestimmt werden. Trägt man die spezifische Wärme über der relativen Temperatur $\frac{T}{\Theta}$ auf, so ergibt sich theoretisch der in Abb. 148 dargestellte, mit $D(x)$ gekennzeichnete Verlauf. In Tabelle 51 ist die Molwärme für verschiedene Temperaturen $\frac{T}{\Theta}$ nach der Gleichung (3/18) berechnet.

In Abb. 163 ist die spezifische Wärme einiger Metalle aufgetragen; die Atomwärme $C = A \cdot c$ verschiedener Metalle bei tiefen Temperaturen ist in Tabelle 52 zusammengestellt.

Die DEBYE-Temperatur wird experimentell aus der spezifischen Wärme in der Weise bestimmt, daß die Versuchswerte, wie dies in Abb. 164 für einige Metalle der Fall ist, in ein logarithmisches C_v-T-Diagramm eingetragen werden, das außerdem die für verschiedene Θ-Werte nach Gleichung (3/18) berechneten C_v-Kurven enthält. Aus dieser Darstellung ist bereits zu ersehen, daß die

Tabelle 51 Molwärme in cal/Mol °C nach der Theorie von DEBYE

$\frac{T}{\Theta}$	C_v	$\frac{T}{\Theta}$	C_v	$\frac{T}{\Theta}$	C_v
0,01	0,000465	0,10	0,4518	0,5	4,918
0,02	0,00372	0,12	0,7434	0,6	5,205
0,03	0,0126	0,14	1,083	0,7	5,392
0,04	0,0298	0,16	1,457	0,8	5,521
0,05	0,0580	0,18	1,830	0,9	5,605
0,06	0,1002	0,20	2,197	1,0	5,669
0,07	0,1595	0,25	2,996	2	5,883
0,08	0,2366	0,30	3,620	4	5,939
0,09	0,3342	0,40	4,444	10	5,954

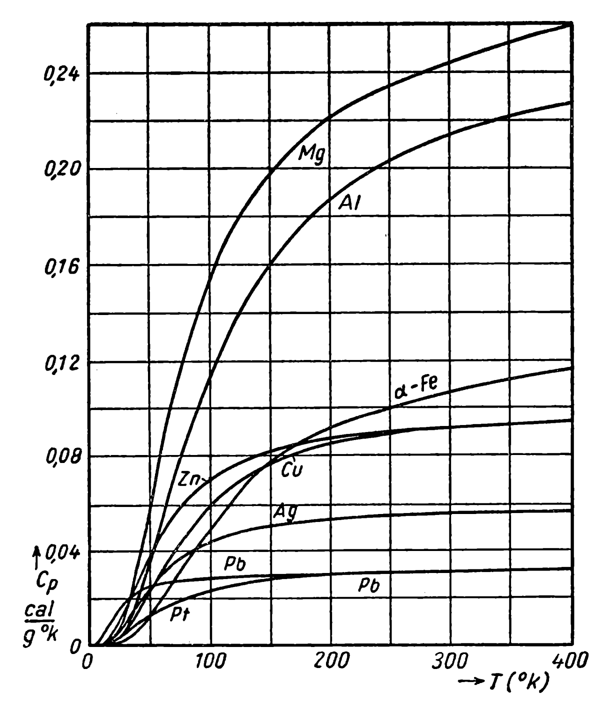


Abb. 163 Spezifische Wärme von Metallen

DEBYE-Temperatur für ein bestimmtes Metall eine Funktion der Temperatur ist. In Tabelle 53 sind die angenäherten Werte der DEBYE-Temperatur für verschiedene Metalle, in Tabelle 54 die einiger Ionenkristalle zusammengestellt.

Tabelle 52 Atomwärme von Metallen bei tiefen Temperaturen

Metall	Atomgewicht	20	50	100	150	200	300	400° K
Na	23,00	0,84	3,82	5,42	5,92	6,24	6,83	—
K	39,10	2,19	5,01	5,89	6,22	6,48	7,02	—
Mg	24,32	0,14	1,48	4,20	5,06	5,52	5,88	6,40
Ca	40,07	0,35	2,54	4,65	5,49	5,91	6,31	6,62
Al	26,97	0,06	0,91	3,00	4,20	4,90	5,70	6,01
Mo	96,0	0,06	0,94	3,19	4,47	5,09	5,65	—
Fe	55,84	0,02	0,65	2,61	4,14	5,11	6,19	6,60
Pt	195,23	0,35	2,56	4,69	5,56	5,95	6,20	6,30
Cu	63,57	0,12	1,41	3,80	4,75	5,30	5,84	6,09
Ag	107,88	0,38	2,75	4,75	5,49	5,77	6,00	6,16
Au	197,2	0,76	3,45	5,09	5,67	5,94	6,12	6,23
Zn	65,38	0,42	2,54	4,52	5,37	5,66	6,07	6,25
Cd	112,41	1,15	3,90	5,32	5,73	5,93	6,20	6,43
Hg	200,61	2,51	4,94	5,86	6,20	6,47	6,65	—
Tl	204,39	2,20	4,85	5,70	5,94	6,11	6,35	6,60
Pb	207,21	2,55	5,20	5,84	5,98	6,16	6,41	6,73
Sn	118,70	1,1	3,65	5,3	—	—	6,3	—

Tabelle 53 Die DEBYEsche charakteristische Temperatur Θ (° K) von Metallen

Metall	Θ	Metall	Θ	Metall	Θ
Na	150	Cr	485	Ti	350
K	100	Mn	350	Zr	280
Cu	315	Fe	420	Hf	213
Ag	215	Co	385	Ge	290
Au	170	Ni	375	Sn	260
		Mo	380	Pb	88
Be	1000	Ru	400	Sb	140
Mg	290	Rh	370	Bi	100
Ca	230	Pd	275	Ta	245
Sr	170	Al	390	W	310
Zn	250	Ga	125	Re	300
Cd	172	In	110	Os	250
Hg	96	Tl	100	Ir	285
U	162	La	150	Pt	225

Tabelle 54 DEBYEsche charakteristische Temperatur von Ionenkristallen

Kristall	Θ	Kristall	Θ
KCl	227	AgBr	144
NaCl	281	CaF_2	474
KBr	177	FeS_2	645
AgCl	183		

3.292 Spezifische Elektronenwärme in Metallen (*120, 192*)

Nach der klassischen Theorie müßte jedes freie Leitungselektron im Metall eine Energie $\frac{3\,k\,T}{2}$ besitzen und damit eine zusätzliche spezifische Elektronenwärme von $\frac{3\,R}{2}$ pro Mol zur Gitterenergie beitragen. In Wirklichkeit wird ein solch hoher Beitrag bei gewöhnlichen Temperaturen nicht beobachtet. SOMMERFELD hat mit Hilfe der Quantenstatistik von FERMI und DIRAC gezeigt, daß

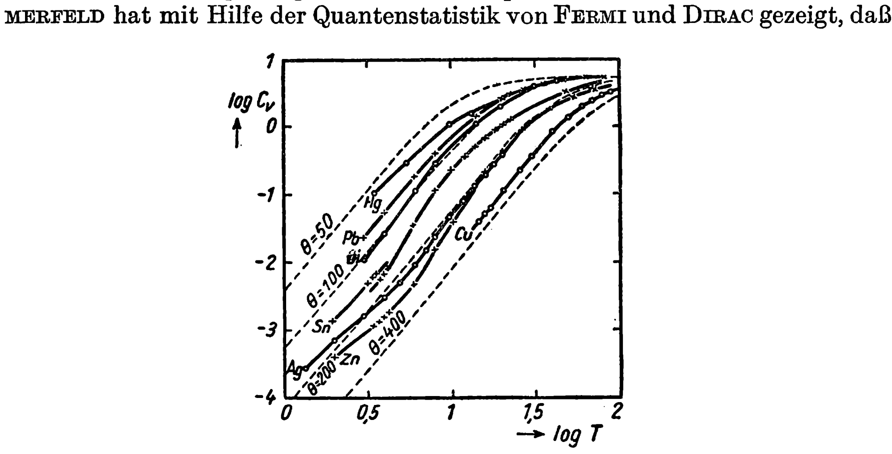


Abb. 164 Spezifische Wärme von Metallen bei tiefen Temperaturen

sich das Elektronengas nur bei relativ hohen Temperaturen wie ein klassisches Gas benimmt, sich bei tiefen Temperaturen jedoch die thermische Energie asymptotisch der Nullpunktsenergie U_0 (s. Abb. 165) nähert und damit eine verschwindende spezifische Elektronenwärme ergibt. Die spezifische Wärme eines Metalls setzt sich daher aus dem vom Metallgitter herrührenden Anteil $b\,T^3$ und der Elektronenwärme $\gamma \cdot T$ zusammen, d.h.

$$C_v = b\,T^3 + \gamma\,T. \tag{3/24}$$

Der Koeffizient γ berechnet sich aus

$$\gamma = \frac{\pi^2 n m k}{h^2}\left(\frac{8\pi\,V}{3nN}\right)^{2/3} R = 3{,}26 \cdot 10^{-5}\,V^{2/3}\,n^{1/3}\ \mathrm{cal/^\circ K^2}, \tag{3/25}$$

wobei m die Elektronenmasse, V das Atomvolumen, n die Zahl der freien Elektronen pro Atom, N die AVOGADROsche Zahl und h die PLANCK-Konstante bedeuten. Für ein Grammatom *Silber* bei 2° K ergibt sich daraus ein Gitterbeitrag von $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ cal/° K und eine Elektronenwärme von $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ cal/° K, also von derselben Größe. Daraus ist ersichtlich, daß bei sehr tiefen Temperaturen der Elektronenanteil von Bedeutung wird.

Aus direkten Messungen der spezifischen Wärme läßt sich die Elektronenwärme unmittelbar entnehmen, wenn man $\frac{C_v}{T}$ über T^2 aufträgt, wobei sich der

Koeffizient γ als Abschnitt der extrapolierten Kurve für $T = 0$ auf der Ordinate ergibt, wie in Abb. 166 für *Zink* nach Messungen von SILVIDI und DAUNT (*854*) gezeigt ist. Es ist noch zu erwähnen, daß diese Messungen sehr reine Proben voraussetzen und diese gut getempert sein müssen.

Für *Kupfer* sind in Abb. 167 die beiden Anteile der spezifischen Wärme für tiefe Temperaturen nach Messungen von KOK und KEESOM getrennt aufgetragen. ESTERMANN, FRIEDBERG und GOLDMAN (*254*) haben zwischen 1,8

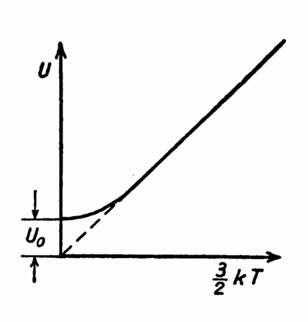


Abb. 165 Elektronengas

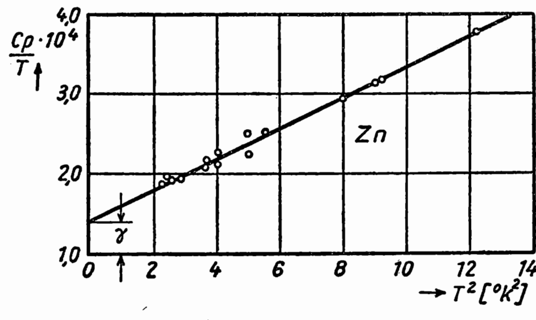


Abb. 166 Spezifische Wärme von Zink

und 4,2° K Messungen an *Kupfer*, *Magnesium*, *Titan*, *Zirkon* und *Chrom* ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 55 enthalten sind. Weitere Untersuchungen wurden von SAMOILOV (*817*) (*Cadmium*), BROWN, ZEMANSKY und BOORSE (*116*,

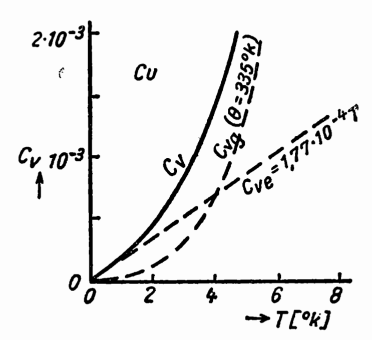


Abb. 167 Spezifische Wärme von Kupfer

117) (*Niobium*), WORLEY, ZEMANSKY und BOORSE (*1000*) (*Vanadium*), RAMAMNATHAN und SRINIVASAN (*762*) (*Zinn*), KEESOM und PEARLMAN (*529*) (*Germanium*), HOROWITZ, SILVIDI, MALAKER und DAUNT (*432*) (*Blei*), HILL und SMITH (*410*) (*Beryllium*), GRIFFEL, SKOCHDOPOLE und SPEDDING (*340*) (*Gadolinium*), JONES, GORDON und LONG (*481*) (*Uran*), CLEMENT und QUINNELL (*145*) (*Indium*), CLUSIUS und SCHACHINGER (*154*) (*Kobalt*), (*155*) (*Indium*), CLEMENT und QUINNELL (*146*) (*Blei*), BERGENLID, HILL, WEBB und WILKS (*56*) (*Graphit*), PEARLMAN und KEESOM (*722*) (*Silizium*), OSBORNE und WESTRUM (*710*) (*Thoriumdioxyd*), VOLGER (*950*) (*Bariumtitanat*), GOODMAN

(*328*) (*Aluminium*), WOLCOTT (*994*) (*Übergangsmetalle*), SMITH (*871*) (*Anisotrope Metalle*), BOORSE, BERMAN, WORLEY und ZEMANSKY (*94*) (*Vanadium, Tantal, Lanthan*), DUGDALE, MARTIN und PRESTON-THOMAS (*226*) (*Caesium*), SMITH und WOLCOTT (*872*) (*Thorium, Uran*), CLUSIUS und LOSA (*153*) (*Rhodium, Iridium*), DOLECEK (*222*) (*Blei*) und anderen Forschern in letzter Zeit angestellt. In Tabelle 55 sind für eine Reihe von Metallen die Koeffizienten γ und b entsprechend Gleichung (3/24) und die charakteristische Temperatur Θ zusammengestellt.

Tabelle 55 Koeffizienten der spezifischen Wärme und DEBYE-Temperatur

Metall	$\gamma \cdot 10^3$ (cal/Mol °K²)	$b \cdot 10^6$ (cal/Mol °K⁴)	Θ (°K)
Nickel	1,74	6,60	413
Kupfer	0,178	12,90	330
Eisen	1,2	4,70	462
Kobalt	1,2	5,36	443
Magnesium	0,325		
Titan	0,83		
Vanadium	1,4		
Zirkon	0,692		
Chrom	0,374		
Indium	0,43		110
Silizium	0,022	6,83	600
Niobium	2,04	29,2	252
Germanium	0,006–0,014		362
Blei	0,748	524	96
Beryllium	0,054	0,298	1160
Uran	2,6	58	200

Von besonderem Interesse sind die bei tiefen Temperaturen gemessenen Wärmekapazitäten der Übergangsmetalle, deren d-Elektronen nach MOTT einen besonders großen Beitrag liefern sollten. In Tabelle 56 sind für diese Elemente der Koeffizient γ und die DEBYE-Temperatur für $T = 0$ angegeben (*994*).

Tabelle 56 Spezifische Wärme der Übergangsmetalle

Metall	Ti	Zr	Hf	Va	Ta	Cr	Mo
$\gamma \cdot 10^3$ (cal/Mol °K²)	0,85	0,73	0,63	2,2	1,40	0,37	0,51
Θ (°K)	430	310	261	380	245	585	470
Metall	**W**	**Mn**	**Re**	**Ru**	**Os**	**Rh**	**Ir**
$\gamma \cdot 10^3$ (cal/Mol °K²)	0,29	4,3	0,58	0,80	1,56	1,17	0,75
Θ (°K)	403	450	450	600	500	478	420

KEESOM und KURRELMEYER (525) haben die Wärmekapazität einiger Legierungen untersucht und fanden die in Tabelle 57 wiedergegebenen Werte.

Tabelle 57 Spezifische Wärme und DEBYE-Temperatur von Legierungen

Legierung	$\gamma \cdot 10^3$ (cal/Mol °K²)	$b \cdot 10^6$ (cal/Mol °K⁴)	Θ (°K)
20 Cu 80 Ni	1,58	8,11	386
40 Cu 60 Ni	1,52	9,74	363
60 Cu 40 Ni	1,66	8,23	384
80 Cu 20 Ni	0,457	12,28	335
15 Fe 85 Ni	1,16	6,80	409
20 Fe 80 Ni	1,08	6,8	407
50 Fe 50 Ni	1,21	10,16	358

3.293 Spezifische Wärme von Supraleitern

Wie später (§ 6) näher ausgeführt werden soll, läßt sich durch die sogenannte Schwellenwertkurve (s. Abb. 168) das Zustandsdiagramm eines supraleitenden Metalles in zwei Bereiche unterteilen, wobei innerhalb des schraffierten Gebiets *Supraleitung* vorliegt, während beim Überschreiten der Kurve diese zerstört wird. Zu jeder Temperatur gehört eine durch die Kurve gegebene *kritische magnetische Feldstärke* H_k. Bezeichnet man mit V das Molvolumen der Substanz, so gilt für den Unterschied der freien Energie F zwischen normalleitender und supraleitender Phase

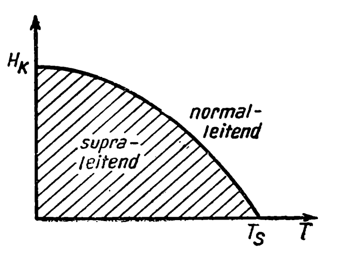


Abb. 168 Schwellenwertkurve eines Supraleiters

$$F_n - F_s = \frac{H_k^2}{8\pi} V. \tag{3/26}$$

Aus der Beziehung $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$ findet man für den Entropieunterschied

$$S_n - S_s = -\frac{H_k}{4\pi} \cdot \frac{\partial H_k}{\partial T} V. \tag{3/27}$$

Da ohne Magnetfeld die Supraleitung am Sprungpunkt T_s eintritt, ergibt sich hierfür kein Entropieunterschied und wegen

$$Q = -\frac{T H_k}{4\pi} \cdot \frac{\partial H_k}{\partial T} \cdot V \tag{3/28}$$

auch keine *latente Wärme*. Die Differenz ΔC der spezifischen Wärmen im supraleitenden und normalleitenden Zustand ergibt sich unmittelbar aus der Entropiedifferenz ΔS in Gleichung (3/27) zu

$$\Delta C = T \frac{\partial \Delta S}{\partial T},$$

woraus folgt

$$C_s - C_n = \frac{T}{4\pi}\left[H_k \frac{d^2 H_k}{d T^2} + \left(\frac{d H_k}{d T}\right)^2\right] \cdot V. \tag{3/29}$$

Für den Sprungpunkt $T = T_s$ und $H_k = 0$ findet man schließlich aus Gleichung (3/29)

$$(C_s - C_n)_{T_s} = \frac{T_s}{4\pi} \cdot \left(\frac{\partial H_k}{\partial T}\right)^2 \cdot V, \tag{3/30}$$

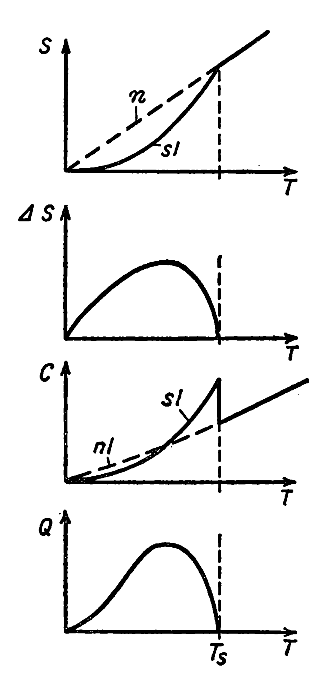


Abb. 169
Entropie S, Entropiedifferenz ΔS, spezifische Wärme C und latente Wärme Q eines Supraleiters

wobei $\frac{d H_k}{d T}$ die Neigung der Schwellenwertkurve am Sprungpunkt darstellt. Da die Schwellenwertkurve für $T \to 0$ mit horizontaler Tangente einmündet, verschwindet ΔS am Nullpunkt proportional mit der Temperatur. Das würde bedeuten, daß

$$(S_n - S_s)_{T \to 0} = -\gamma T \tag{3/31}$$

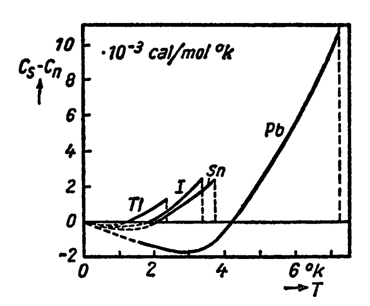


Abb. 170
Differenz der Elektronenwärme für einige Metalle

wird, wobei γ der durch Gleichung (3/25) gegebene SOMMERFELDsche Koeffizient der Elektronenwärme ist. Tatsächlich läßt sich in sehr guter Näherung aus der experimentell leicht zu ermittelnden Schwellenwertkurve der Koeffizient γ viel bequemer als auf kalorimetrischem Wege finden. In Abb. 169 sind Entropie, Entropiedifferenz, spezifische Wärme und latente Wärme über der Temperatur aufgetragen. Aus Gleichung (3/29) läßt sich entnehmen, daß in der Nähe des Nullpunktes die spezifische Wärme des Metalls im Normalzustand höher als die im supraleitenden Zustand ist, während sich die Verhältnisse in der Nähe des Sprungpunktes umkehren. In Abb. 170 sind nach den Messungen von DAUNT, HORSEMAN und MENDELSSOHN die Differenzen der Elektronenwärmen $C_s - C_n$ für einige Metalle dargestellt.

Tabelle 58 enthält für *Zinn* und *Blei* bei verschiedenen Temperaturen die Unterschiede der spezifischen Wärmen ΔC, die kalorimetrisch und aus der Schwellenwertkurve ermittelt wurden.

Tabelle 58

T (°K)	ΔC (cal/Mol °K) kalorim.	ΔC (cal/Mol °K) magnet.
Sn 1,1	$-0{,}35 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}33$
1,5	$-0{,}25$	$-0{,}22$
2,0	$-0{,}04$	$+0{,}05$
2,5	$+0{,}60$	$+0{,}60$
3,0	$+1{,}18$	$+1{,}17$
3,3	$+1{,}5$	$+1{,}58$
Pb 6,75	0,0104	0,0096
7,00	0,0117	0,0112
7,23	0,0126	0,0126

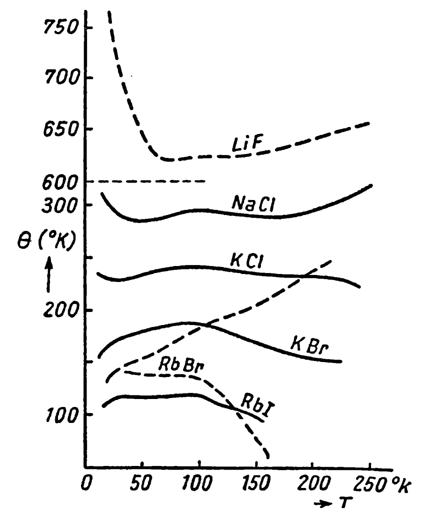


Abb. 171 DEBYE-Temperatur für Alkali-Halogenide

3.294 Spezifische Wärme von Nichtmetallen

Die DEBYEsche Theorie liefert, auf Kristalle mit zwei Atomarten angewandt, das interessante Ergebnis, daß sich das Frequenzspektrum in zwei Äste aufteilt. Wie KELLERMAN im Falle des NaCl nachgewiesen hat, versagt in diesen Fällen die Kontinuumstheorie vollkommen. Der in Abb. 171 für eine Reihe von Einkristallen nach Messungen von CLUSIUS, GOLDMANN und PERLICK (*151*) aufgetragene Verlauf der charakteristischen Temperatur zeigt in noch viel

stärkerem Maße als bei den Metallen die Abweichungen vom Idealverhalten (Θ = const). Westrum und Chien Chou (*976*) haben eingehend nichtstöchiometrische Verbindungen wie *Eisentellurid* und *Eisensulfid* zwischen 5 und 300° K untersucht; von de Sorbo (*878*) ist die spezifische Wärme von *Diamant* zwischen 20 und 300° K neu gemessen und tabelliert worden. Cooper (*167*) hat im Eiskalorimeter die Enthalpie von KBr und KJ für hohe Temperaturen sehr genau bestimmt, Jones und Martin (*482*) die von *Lithiumfluorid* bis herab zu 2° K.

Simon, Mendelssohn und Ruhemann (*860*) haben durch Messungen an *festem Wasserstoff* zwischen 2 und 20° K gezeigt, daß fester *Para*-Wasserstoff der

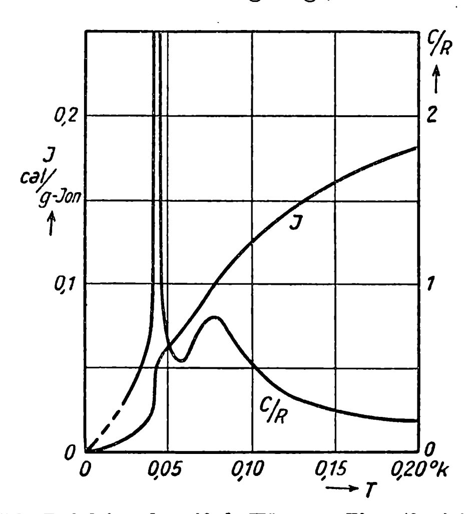


Abb. 172 Enthalpie und spezifische Wärme von Eisen-Aluminium-Alaun

Debye-Theorie mit $\Theta = 91°$ K gehorcht, wovon fester *Ortho*-Wasserstoff unterhalb von 12° K merklich abweicht.

Gewöhnlicher Wasserstoff besteht bei Zimmertemperatur bekanntlich aus einer Mischung von Ortho- und Parawasserstoff im Verhältnis 3 : 1. Beim Orthowasserstoff sind die beiden Kernspins parallel, während in der Paramodifikation diese antiparallel liegen. Die Quantentheorie der Rotationsenergiezustände liefert für die beiden Modifikationen ganz verschiedene spezifische Wärmen, die experimentell vollkommen bestätigt werden konnten. Übersteigt die Orthokonzentration 60%, so beobachtet man unterhalb von 2° K eine Anomalie der spezifischen Wärme, ähnlich einer Phasenumwandlung vom λ-Typ (*409*).

3.295 Spezifische Wärme paramagnetischer Salze bei tiefen Temperaturen (*165, 548*)

Wie bereits in § 1.65 erwähnt wurde, spielt die Verwendung paramagnetischer Salze in der Physik der tiefsten Temperaturen eine hervorragende Rolle, da Temperaturen weit unterhalb von 1° K nur mit Hilfe adiabatischer Entmagnetisierung erreicht werden können. Das Interesse richtet sich auf Salze, die bei

Temperaturen von etwa 1° K eine merkliche Entropie besitzen, die durch eine isotherme Magnetisierung verringert werden kann. Die erreichbare niedrigste Temperatur hängt außer von der Magnetisierung vom Verlauf der spezifischen Wärme ab, der seinerseits durch die anomale Wechselwirkung der magnetischen Ionen untereinander und mit ihrer Umgebung bestimmt wird.

Die wichtigsten Methoden zur Untersuchung der kalorischen Eigenschaften paramagnetischer Salze beruhen auf Messungen der magnetischen Suszeptibilität, der spezifischen Wärme durch direkte Verfahren und der paramagnetischen Resonanz (Bd. IV/2), die unmittelbar die Hyperfeinstruktur liefert.

In Abb. 172 ist für *Eisen-Ammonium-Alaun* die Enthalpie I und die spezifische Wärme zwischen 0 und 0,2° K, in Abb. 173 das S-T-Diagramm und der

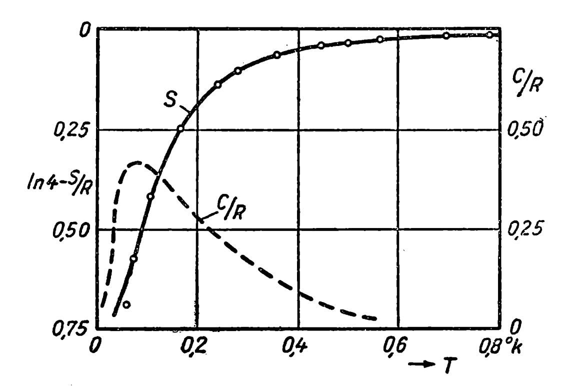


Abb. 173 Entropie und spezifische Wärme von Kalium-Chrom-Alaun

Verlauf der spezifischen Wärme von *Chrom-Kalium-Alaun* bis 0,8° K wiedergegeben. Bei sehr tiefen Temperaturen wird ein anomaler Anstieg der spezifischen Wärme gefunden, der die beim Entmagnetisierungsversuch zu erreichende tiefste Temperatur im wesentlichen begrenzt. Nähere Einzelheiten über paramagnetische Salze siehe § 6.82.

3.3 Spezifische Wärme von Flüssigkeiten

3.31 *Allgemeines (836)*

Im Gegensatz zu der erfolgreichen Theorie der spezifischen Wärme fester und gasförmiger Körper bestehen für die Flüssigkeitstheorie eine Reihe von Schwierigkeiten, die kurz erwähnt werden sollen. Bei Gasen und Festkörpern hat sich das Quantenverhalten, das naturgemäß nur bei sehr tiefen Temperaturen in Erscheinung treten kann, richtungsweisend auf den Ausbau der Theorie ausgewirkt. Für die Flüssigkeiten gelten dieselben Quantengesetze; durch die Kristallisation bei bereits höheren Temperaturen besteht jedoch keinerlei Möglichkeit, das eigentlich interessante Gebiet zu untersuchen. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß die Flüssigkeit eine Mittelstellung zwischen dem quasi-starren Aufbau des Kristalls und der geringen Wechselwirkung einzelner

Moleküle eines Gases einnimmt. Ferner ist zu beachten, daß sehr viele Flüssigkeiten komplexe Moleküle bilden, d.h. *assoziieren*, und damit den Verlauf der spezifischen Wärme beeinflussen.

Die von EUCKEN auf Flüssigkeiten übertragene DEBYEsche Theorie (s. § 3.21) kann daher nur eine rohe Annäherung sein. Dabei wird angenommen, daß die für die Berechnung der Grenzfrequenz verantwortliche Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit der Quadratwurzel aus dem Energieinhalt proportional ist, wodurch die charakteristische Temperatur Θ stark temperaturabhängig wird. Für die Molwärme ergibt sich

$$\frac{C_v}{C_\infty} = D(x)\,\frac{2D(x) + \dfrac{6x}{e^x - 1}}{5D(x) + \dfrac{3x}{e^x - 1}}, \qquad (3/32)$$

wenn $D(x)$ die DEBYEsche Funktion und $x = \frac{\Theta}{T}$ ist und C_∞ bei einatomigen Flüssigkeiten gleich $3\,R$ ist.

Bezüglich der spezifischen Wärmen C_v und C_p hat SCHULTZE (*839*) an organischen Flüssigkeiten zwischen 0 und 100°C die Feststellung gemacht, daß $\frac{C_p}{C_v}$ außer bei *Wasser* stark von 1 abweicht und Werte zwischen 1,2 und 1,87 (*Äthylbromid*) erreicht werden. Die Differenz $C_p - C_v$ liegt bei nichtassoziierenden Flüssigkeiten zwischen 10 und 11, bei assoziierenden darunter.

Grundsätzlich besteht zwischen C_p und C_v die Beziehung (3/19), doch ist C_p nur dann bestimmbar, wenn die Flüssigkeit bei der Untersuchungstemperatur einen niedrigen Dampfdruck besitzt. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen wird in einem starkwandigen Kalorimeter gemessen, das oberhalb des Flüssigkeitsspiegels weder Dampf noch Luftreste enthalten darf. Gewöhnlich wird die Flüssigkeit im Gleichgewicht mit der Dampfphase untersucht und ergibt die spezifische Wärme C_s unter dem Sättigungsdruck p_s. Diese hängt mit C_v durch die Relation zusammen:

$$C_s = C_p - \gamma \cdot \frac{T}{\varrho} \cdot \frac{d p_s}{d T}, \qquad (3/33)$$

worin γ der Volumenausdehnungskoeffizient, ϱ die Dichte und p_s der Sättigungsdruck ist. Ist der Dampfraum oberhalb der Flüssigkeit vergleichbar mit dem Flüssigkeitsvolumen, so muß außerdem die Verdampfungswärme berücksichtigt werden.

3.32 *Elektrische Methoden*

Die in § 3.22 beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Festkörpern lassen sich auch auf Flüssigkeiten übertragen. Beträgt der Dampfdruck der zu untersuchenden Flüssigkeit nur einige Torr, so kann für nicht zu genaue Messungen ein offenes Kalorimetergefäß verwendet werden.

Bei höheren Dampfdrücken wird die Flüssigkeit in ein Kupfer- oder Quarzgefäß eingeschlossen und C_s bestimmt. Von Bedeutung für die erzielte Meßgenauigkeit ist die sorgfältige Durchmischung mit Hilfe eines Rührers, der von außen angetrieben wird und dessen „*Rührwärme*" im Vor- und Nachversuch ermittelt werden muß. Die bei genauen Messungen störende thermische Zuleitung von Wärme durch den Rührerschaft wird im adiabatischen Kalorimeter von PHIPPS (*730*) dadurch vermieden, daß das gesamte Kalorimeter durch einen Exzenter um 100° verdreht wird. Das Kalorimetergefäß ist innen mit Rührflügeln versehen und wird mit Hilfe dieser Vorrichtung sehr gleichmäßig durchmischt.

Die besonders sorgfältig von JAEGER und STEINWEHR zwischen 0 und 90°C untersuchte spezifische Wärme von *Wasser* wurde in einem Flüssigkeitsbehälter aus Kupfer und 50 l Inhalt ausgeführt, der allseitig von einem Wassermantel umgeben war. Durch eine elektrische Heizspule wurde das Wasser in 5 min um etwa 1,5°C erwärmt. Ein kräftiges Rührwerk sorgte für eine gleichmäßige Temperaturverteilung; die Temperatur wurde durch Platin-Widerstandsthermometer sehr genau bestimmt. Die Meßergebnisse (s. § 3.36) sind auf etwa 10^{-4} genau.

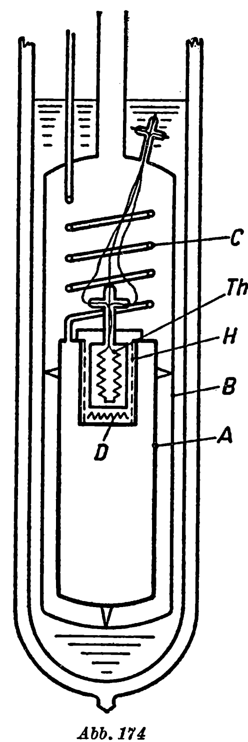


Abb. 174
Messung der spezifischen Wärme von flüssigem Helium

Die für die Zustandsgleichung von *Helium* besonders interessanten Messungen der flüssigen Phase wurden von KEESOM und CLUSIUS (*516*) mit der in Abb. 174 dargestellten Apparatur durchgeführt. Das eigentliche Kalorimetergefäß *A* ist von einem Messingmantel *B* umgeben, der evakuiert ist und sich in einem Bad aus siedendem Wasserstoff oder Helium befindet. Das Kalorimeter von 82 cm³ Inhalt kann durch ein dünnwandiges Neusilberrohr *C* mit flüssigem Helium gefüllt und Drücken bis zu 50 at ausgesetzt werden. Der einschraubbare Heizkopf *H* besteht aus einer flachen Heizwicklung *D* und dem Phosphorbronzethermometer *Th* (s. § 1.64), deren Zuleitungen vakuumdicht durch *B* hindurchgeführt werden. Über Meßergebnisse an flüssigem Helium siehe § 6.

3.33 *Mischungsverfahren*

Die in §§ 3.22 und 3.23 besprochenen Methoden lassen sich auch für Flüssigkeiten anwenden. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in dem thermisch isolierten Kalorimetergefäß bekannten Wasserwertes. Ein auf bekannte Temperatur vorgewärmter Metallblock wird in die Flüssigkeit getaucht und die Endtemperatur festgestellt. Die zugeführte Wärme ergibt sich aus dem Unterschied des Wärmeinhaltes des Metalles.

3.34 *Gegenstrom-Methode*

Bei diesem Kalorimeter, dessen grundsätzlicher Aufbau in Abb. 175 wiedergegeben ist, strömt die zu untersuchende Flüssigkeit, nachdem sie im Vorwärmer V die Temperatur T_1 erreicht hat, durch das Innenrohr des Gegenstromapparates G, wobei sich ihre Temperatur auf T_1' erhöht. Das im Außenrohr entgegengesetzt strömende Kühlmedium (z. B. Wasser) kühlt sich von der Eintrittstemperatur T_2 auf T_2' ab. Kennt man die in der Zeiteinheit durch den Apparat strömenden Flüssigkeitsmengen $\dot{m}_1$ bzw. $\dot{m}_2$ und die Wärmekapazität der Kühlflüssigkeit c_2, so findet man die gesuchte spezifische Wärme zu

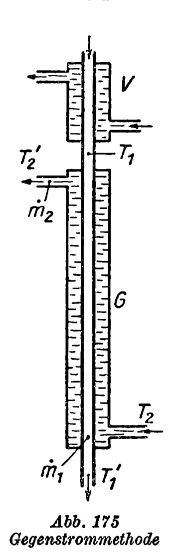


Abb. 175 Gegenstrommethode

$$c_1 = \frac{\dot{m}_2\,(T_2' - T_2)}{\dot{m}_1\,(T_1 - T_1')}\,c_2, \qquad (3/34)$$

wenn keine merklichen Wärmeverluste auftreten.

Grundsätzlich kann als Kühlmedium auch ein Gasstrom verwendet werden; in dem von INGLES (*453*) beschriebenen Verfahren kühlt das Kalorimetergefäß ein vorbeistreichender Luftstrom und erreicht eine Meßgenauigkeit von etwa 5%.

3.35 *Strömungsmethode*

Die zuerst von CALLENDAR und BARNES (1902) zur Messung der spezifischen Wärme von Wasser angewandte Methode benutzt die in Abb. 176 vereinfacht dargestellte Apparatur. Die zu untersuchende Flüssigkeit durchströmt das etwa 50 cm lange Glasrohr R von 2 mm lichter Weite, dessen Enden aufgeweitet und mit den Widerstandsthermometern Th_1 und Th_2 versehen sind. Zur Erwärmung des durchströmenden Mediums ist innerhalb von R ein dünner

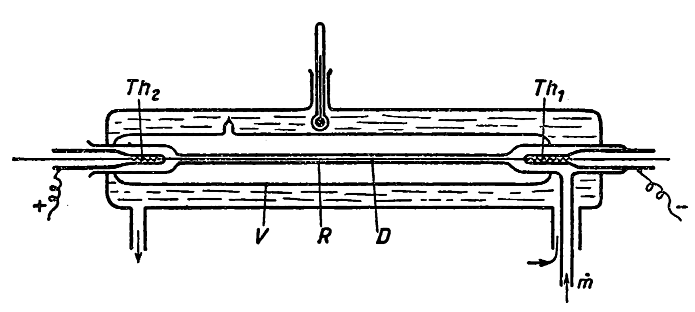


Abb. 176 Strömungskalorimeter

Platindraht D gespannt, der an die Kupferschutzrohre der Thermometer gelötet und elektrisch beheizt wird. Um keine Wärmeverluste zu erhalten, ist das Rohr von einem Vakuummantel V umgeben, dessen Außenwand sich in einem Flüssigkeitsbad konstanter Temperatur befindet. Bezeichnet man mit $\dot{m}$ wieder

die in der Zeiteinheit durchströmende Flüssigkeitsmasse und wird durch die elektrische Heizleistung $U \cdot I$ eine Temperaturänderung $T - T'$ erzielt, so gilt für die gesuchte spezifische Wärme

$$c = \frac{1}{\dot{m}} \left(\frac{U \cdot I}{T - T'} - N \right), \qquad (3/35)$$

wobei N den Wärmeverlust an die Umgebung angibt, der sich durch Verändern von $\dot{m}$ und $U \cdot I$ bei konstanter Temperaturdifferenz eliminieren läßt. Mit Hilfe dieser Methode hat KOCH (*555*) die spezifische Wärme von *Wasser* bis zum kritischen Bereich gemessen.

3.36 *Ergebnisse*

Für die spezifische Wärme von Wasser zwischen 0 und 50°C siehe Tabelle 49, S. 222. Messungen der spezifischen Wärme flüssigen *Argons* wurden von JONES und WALKER (*483*) ausgeführt.

In Tabelle 59 sind für anorganische und organische Flüssigkeiten die spezifischen Wärmen bei Zimmertemperatur angegeben.

Tabelle 59 Spezifische Wärme von Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur

Substanz	c_p (cal/g °C)	C_p (cal/Mol °C)
Quecksilber	0,0334	6,70
Schw. Wasser	1,006	20,15
Tetrachlorkohlenstoff	0,202	31,0
Mineralöl	0,423	—
Petroläther	0,419	—
Chloroform	0,225	26,9
Bromoform	0,128	32,5
Methanol	0,576	18,4
Glykol	0,561	34,8
Azeton	0,512	29,7
Diäthyläther	0,554	41,1
n-Pentan	0,542	39,1
n-Hexan	0,535	46,1
Cyclohexan	0,432	36,4
Benzol	0,416	32,4
Phenol	0,333	31,3
Anilin	0,488	45,4
Nitrobenzol	0,359	44,2
n-Heptan	0,533	53,4
Toluol	0,404	37,2
N-Oktan	0,522	59,6
o-Xylol	0,413	43,8

3.4 Spezifische Wärme von Gasen

3.41 *Allgemeines*

Nach dem Äquipartitionsprinzip der klassischen Statistik müßte auf jeden *Freiheitsgrad* eines Moleküls bei der Temperatur T im Mittel die kinetische Energie $\frac{1}{2} k T$ fallen, was einer spezifischen Wärme $C_v = \frac{n}{2} R$ entsprechen würde, wenn n die Zahl der Freiheitsgrade darstellt. Für den Fall der *einatomigen Gase* erhält man tatsächlich $C_v = \frac{3}{2} R = \text{const}$ bei nicht allzu hohen Temperaturen. Die Erklärung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen und die Berechnung der Molwärmen mehratomiger Gase lieferte erst die moderne Quantentheorie.

Ausgehend von der PLANCKschen *Zustandssumme*

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \tag{3/36}$$

für eine Gesamtheit von Molekülen, die *Eigenwerte* $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \ldots, \varepsilon_n$ annehmen, findet man die Entropie pro Mol zu

$$S = R\left(\ln Z + T\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right) \tag{3/37}$$

und die Energie zu

$$U = R T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} + U_0 \tag{3/38}$$

mit U_0 als *Nullpunktsenergie.* Die Zustandssumme setzt sich aus dem translatorischen Anteil Z_{tr}, aus dem Rotationsanteil Z_{rot}, aus dem Schwingungsanteil Z_{osz} und aus dem Elektronenanteil Z_{el} unabhängig voneinander zusammen: $Z = Z_{\text{tr}} \cdot Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{osz}} \cdot Z_{\text{el}}$.

Beim *einatomigen Gas* ist weder der Rotations- noch der Schwingungsanteil vorhanden; es besitzt die Zustandssumme

$$Z = \frac{(2\pi m k T)^{3/2} \cdot e V}{h^3 N}, \tag{3/39}$$

wenn e die Basis der natürlichen Logarithmen und N die LOSCHMIDTsche Zahl ist. Es ergibt sich daraus die Molwärme von $\frac{3R}{2}$.

Bei den *zweiatomigen Gasen* kommt der Rotationsanteil C_{rot} hinzu, der von Null mit wachsender Temperatur auf R anwächst, wobei oberhalb des Eispunktes in guter Näherung $C_{\text{tr}} + C_{\text{rot}} = \frac{5R}{2}$ gesetzt werden kann. Eine Ausnahme bildet das *Wasserstoff*-Molekül, dessen extrem kleines Trägheitsmoment

J um die zur Molekülachse senkrechte Schwerpunktsachse wegen

$$\varepsilon_{\text{rot}} = m\,(m+1)\,\frac{h^2}{8\,\pi^2 J} \qquad (m = 1, 2, 3 \ldots)$$

zu entsprechend großen Rotationsquanten Anlaß gibt. Aus diesem Grund wird der konstante C_{rot}-Wert (von R) erst bei höheren Temperaturen erreicht. Die Rotationszustandssumme für zweiatomige Moleküle ergibt sich aus der Beziehung

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{m=0}^{\infty} \left[(2m+1)\, e^{-\sigma m (m+1)}\right], \tag{3/40}$$

wenn $\sigma = \dfrac{h^2}{8\pi^2 J k T}$ ist und die Kernspins nicht berücksichtigt werden. Sind Kernspins vorhanden, so setzt sich die Zustandssumme additiv aus zwei Anteilen zusammen, von denen sich der erste nur über die geradzahligen, der zweite nur über die ungeradzahligen Laufzahlen m erstreckt (s. § 3.294).

Der Schwingungsanteil Z_{osz} der Zustandssumme entspricht angenähert dem eines harmonischen Oszillators mit den Energiewerten $\varepsilon_{\text{osz}} = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2}\right)$ $(n = 0, 1, 2 \ldots)$ und ergibt

$$Z_{\text{osz}} = \frac{1}{e^{\frac{\Theta_{\text{osz}}}{T}} - 1}, \tag{3/41}$$

worin $\Theta_{\text{osz}} = \dfrac{h\nu_0}{k}$ eine charakteristische Temperatur bedeutet. Für die Molwärme ergibt sich daraus

$$C_{\text{osz}} = R \left(\frac{\Theta_{\text{osz}}}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_{\text{osz}}}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_{\text{osz}}}{T}} - 1\right)^2} = P\left(\frac{\Theta_{\text{osz}}}{T}\right), \tag{3/42}$$

worin P die bereits in § 3.21 angeführte PLANCK-Funktion darstellt.

Für *mehratomige* Moleküle wird infolge der großen Zahl von Eigenschwingungen und deren Wechselwirkung mit der Rotationsbewegung die Berechnung der spezifischen Wärme umständlicher und ungenauer. Unter der Annahme, daß die Rotationsfreiheitsgrade voll angeregt sind, der Kernspin und der elektronische Anteil unberücksichtigt bleiben kann und die Schwingungen der Atome als harmonisch betrachtet werden, gilt für die Molwärme

$$C_v = C_{\text{tr}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{osz}} = \frac{3\,R}{2} + \frac{f R}{2} + \sum_i P\left(\frac{\Theta_i}{T}\right). \tag{3/43}$$

Die Größe f wird bei gestreckten Molekülen, z. B. CO_2 gleich 2, sonst 3; Θ_i ist die charakteristische Temperatur für die i-te Eigenschwingung.

Infolge Dissoziation zerfallen bei höheren Temperaturen bereits viele Moleküle und vergrößern u. U. die eigentliche spezifische Wärme beträchtlich. Bezeichnet man mit α den *Dissoziationsgrad*, so setzt sich die Molwärme der Gas-

mischung C_p aus der Wärmekapazität von $(1 - \alpha)$ Molen des undissoziierten Gases, der von $2\,\alpha$ Molen des dissoziierten Gases und der Dissoziationswärme zusammen.

3.42 *Messung der spezifischen Wärme C_p bei konstantem Druck*

3.421 **Mischungsmethode**

Bei diesem Verfahren wird das zu untersuchende Gas mit bekannter Eintrittstemperatur T_1 durch ein Rohrsystem geschickt, das sich in einem Flüssigkeitskalorimeter befindet. Beträgt die Austrittstemperatur des Gases T_2, die Änderung der Temperatur des Kalorimeters und dessen Wärmekapazität ΔT bzw. W, so errechnet sich die mittlere spezifische Wärme des Gases zu

$$c_p = \frac{(\Delta T - \delta) \cdot W}{m(T_2 - T_1)}, \qquad (3/44)$$

wenn m die während des Versuches durchgeströmte Gasmasse g ist.

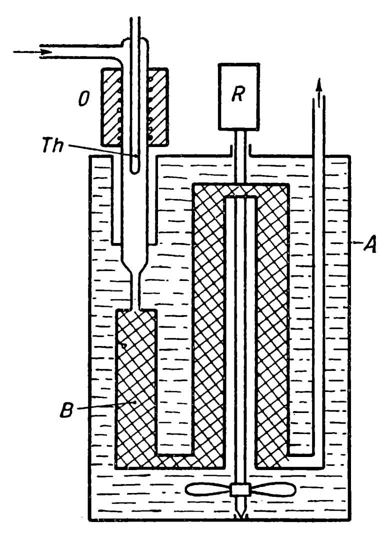


Abb. 177 Mischungskalorimeter für Gase

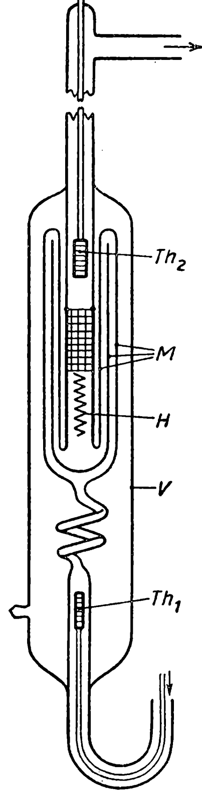


Abb. 178 Strömungskalorimeter für tiefe Temperaturen

Eine von HOLBORN und HENNING benutzte Apparatur ist vereinfacht in Abb. 177 dargestellt. Sie besteht aus dem Kalorimetergefäß A mit Motorrührer R und Widerstandsthermometer *Th*. Das Gas tritt durch den gut wärmeisolierten Röhrenofen O in mehrere hintereinanderliegende Metallgefäße B, die mit Metallspänen gefüllt sind, ein und verläßt das Kalorimeter durch einen zweiten Thermometeransatz. Bei der Konstruktion ist Sorge zu tragen, daß die Gas-

zuleitung vom Vorwärmofen zum Kalorimeter schlecht wärmeleitend, z. B. aus Neusilberrohr mit sehr geringer Wandstärke ausgeführt wird. Ist die wärmeaustauschende Fläche ausreichend bemessen, kann die Endtemperatur der Kalorimeterflüssigkeit der des austretenden Gases gleichgesetzt werden.

3.422 Strömungsmethode

Das in § 3.35 beschriebene Verfahren eignet sich grundsätzlich auch zur Messung der wahren spezifischen Wärmen von Gasen. WACKER, CHENEY und SCOTT (*952*) haben die Wärmeverluste dieses Kalorimeters durch einen temperierten Strahlungsschutz und andere Vorrichtungen so herabgesetzt, daß keine Korrekturen nötig sind.

Das von SCHEEL und HEUSE (*824*) benutzte, aus Glas gefertigte Kalorimeter, das in Abb. 178 dargestellt ist, eignet sich besonders für Präzisionsmessungen

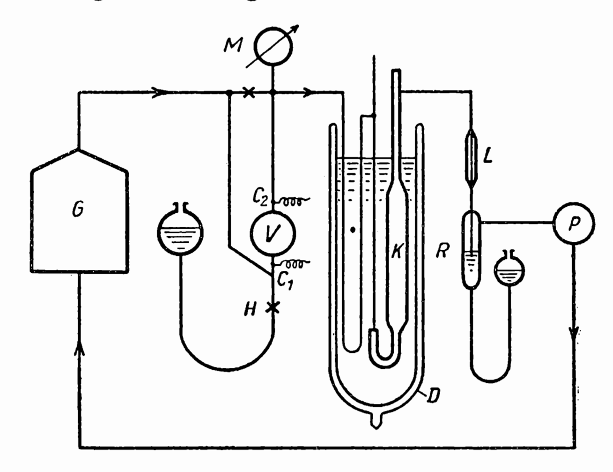


Abb. 179 Gesamtanordnung des Strömungskalorimeters

bei tiefen Temperaturen. Das Gas tritt, nachdem es in einer Kühlschlange in einem Kryostaten vorgekühlt wurde, von unten in das Kalorimeter ein; seine Eintrittstemperatur wird mit Hilfe des Platinwiderstandsthermometers Th_1 bestimmt. Es durchströmt daraufhin die eigentliche Heizvorrichtung H, die mit einem dreifachen, außen versilberten Mantel M umgeben ist und verläßt den Apparat oben, wobei die Temperatur durch ein zweites Thermometer Th_2 gemessen wird. Die Heizvorrichtung besteht aus einem Kupferrohr und enthält außer einer Konstantandrahtwicklung feinmaschige Kupfergaze, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erzielen. Die Apparatur ist von einem versilberten Vakuummantel V umgeben und befindet sich in einem Bad konstanter Temperatur (flüssige Luft, Wasserstoff). Der Mehrfachmantel M hat den Zweck, Wärmeverluste der Heizvorrichtung nach außen vollkommen zu vermeiden und das Gas im Gegenstrom mehrfach zum Wärmeaustausch zu zwingen. Die ganze Versuchsanordnung geht aus Abb. 179 hervor. Das oben beschriebene Kalorimeter K befindet sich im DEWAR-Gefäß D mit der Kühl-

flüssigkeit und einem U-förmigen Zuleitungsrohr, um die Eintrittstemperatur einstellen zu können. Der Gasstrom wird mit Hilfe einer Pumpe aus dem Vorratsbehälter bzw. dem Gasometer G durch die Apparatur gesaugt, wobei zur Konstanthaltung ein Druckregler R dient und die durchgesaugte Menge von dem Innendurchmesser der eingeschalteten Kapillaren L abhängt. Die durchströmende Gasmenge wird entweder mit Hilfe einer *Gasuhr* oder dem geeichten Meßvolumen V bestimmt, das durch Öffnen des Hahnes H und Verdrängen durch Quecksilber eingeschaltet werden kann. Das nachströmende Quecksilber wird mittels H und einem Manometer M so eingestellt, daß das Druckgefälle unverändert bleibt. Hat es den oberen Kontakt C_2 erreicht, so schaltet man eine Umgehungsleitung ein, bis V wieder entleert ist. Beträgt die zwischen der Kontaktgabe an C_1 bzw. C_2 verstrichene Zeit Δt, ist V der Inhalt der Meßkugel und p der absolute Druck des Gases, so findet man die gesuchte spezifische Wärme aus

$$c_p = \frac{U \cdot I \cdot v \cdot \Delta t}{V \cdot \Delta T}, \tag{3/45}$$

wenn v das spezifische Volumen des Gases und ΔT die am Kalorimeter gemessene Temperaturdifferenz bedeutet. Durch Verändern des Durchsatzes kann der Wärmeverlust durch unvollkommene Isolation eliminiert werden. Falls im Kalorimeter zwischen den Temperaturmeßstellen ein merklicher Druckunterschied besteht, muß außerdem der durch diesen bedingte JOULE-THOMSON-Effekt (s. § 4.6) berücksichtigt werden.

Ein elegantes, für Absolutmessungen jedoch nicht brauchbares Meßverfahren von BLACKETT, HENRY und RIDEAL (*80*) benutzt ein langes dünnwandiges Metallrohr, das mit Hilfe einer darübergeschobenen, von Wechselstrom durchflossenen Spule durch Wirbelströme in der Mitte beheizt wird. Die symmetrische Temperaturverteilung längs des Rohres, die durch Thermoelemente festgestellt werden kann, verändert sich beim Durchströmen mit dem zu untersuchenden Gas. Die Unsymmetrie der Temperaturverteilung wird in erster Näherung dem Produkt $\dot{m} \cdot c_p$ proportional. Der Eichfaktor kann durch Messungen mit einem Gas bekannter spezifischer Wärme ermittelt werden.

3.43 *Messung der spezifischen Wärme C_v bei konstantem Volumen*

Zur Messung von C_v von Gasen kommen grundsätzlich alle in § 3.2 genannten Kalorimeter in Frage, wobei allerdings die Schwierigkeit besteht, daß das Gasvolumen in ein Metallgefäß eingeschlossen werden muß, dessen Wärmekapazität meist beträchtlich größer als die des Gases ist.

3.431 Elektrische Verfahren

Von EUCKEN (*258*) ist das NERNSTsche Kalorimeter (s. § 3.23) zur Messung der spezifischen Wärme von *Wasserstoff*, *Helium*, *Argon*, *Stickstoff* und anderer Gase benutzt worden, wobei das Metallgefäß aus einer kleinen Stahlbombe von nur 3,5 cm³ Inhalt und einer Wandstärke von 1 mm bestand. Zur Temperaturmessung diente für die Tieftemperaturversuche ein Bleidrahtthermometer; die Heizwicklung bestand aus Konstantan (*437*). MEISSNER (*629*) hat eine ähnliche

Methode benutzt, um die spezifische Wärme von *Helium* bei 5,4° K zu bestimmen.

Eine andere Methode besteht darin, der in einem größeren Gefäß eingeschlossenen Gasmenge mit Hilfe einer dünndrähtigen Heizwicklung einen kurzzeitigen Stromstoß von 0,1 bis 0,01 s Dauer zuzuführen und den dadurch bedingten Temperaturanstieg aus dem erhöhten Druck zu bestimmen. Unter der Annahme, daß sich während der sehr kurzzeitigen Energiezufuhr die Temperatur des Gefäßes nicht ändert, kann aus dem bekannten Volumenausdehnungskoeffizienten des Gases sehr genau die Temperaturänderung bestimmt werden. TRAUTZ und HEBBEL (*933*) haben diese Methode zu einem Differentialverfahren entwickelt, indem sie dem Versuchsgefäß ein gleichgroßes mit bekanntem Gas gefülltes Volumen entgegenschalteten und die Energiezufuhr in diesem so regelten, daß ein zwischen beiden Gefäßen liegendes Differentialmanometer keinen Ausschlag zeigte.

3.432 Explosionsmethode

Zur Bestimmung der mittleren Molwärmen zwischen Zimmertemperatur und 2000 bis 3000° K eignet sich ein Verfahren, bei dem in einem starkwandigen Gefäß die Mengen m_1 und m_2 eines explosiblen Gasgemisches $\left(\text{z.B. } H_2 \text{ und } \frac{1}{2} O_2\right)$ elektrisch zur Verbrennung gebracht werden und durch die bekannte Verbrennungswärme Q die Masse m_3 des zu untersuchenden inerten Gases und das Verbrennungsprodukt auf eine höhere Temperatur erwärmt wird. Bezeichnet man mit $\bar{c}_v$ und $\bar{c}_v'$ die mittleren spezifischen Wärmen des Verbrennungsproduktes bzw. des beigegebenen Gases, so errechnet sich der unbekannte Wert $\bar{c}_v'$ aus der Beziehung

$$(m_1 + m_2)\,\bar{c}_v + m_3\,\bar{c}_v' = \frac{Q}{T - T_0},$$

wenn T_0 und T Anfangs- bzw. Endtemperatur bedeuten. Die Endtemperatur wird gasthermometrisch aus dem maximalen Explosionsdruck bestimmt, der mit Hilfe eines registrierenden Membranmanometers aufgezeichnet wird.

3.44 *Verhältnis der spezifischen Wärmen*

Das Verhältnis $\varkappa = \frac{C_p}{C_v}$ eines Gases kann natürlich aus den Einzelwerten für eine bestimmte Temperatur berechnet werden; es gibt jedoch einige Verfahren, die unmittelbar den Wert $\varkappa$ liefern.

3.441 Methode von CLÉMENT und DÉSORMES

Für eine adiabatische Volumenänderung eines Gases vom Anfangszustand V_0, p_0, T_0 zum Endzustand V, p, T gilt allgemein

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \cdot \frac{\varkappa - 1}{\varkappa}. \tag{3/46}$$

Für das ideale Gas ergeben sich daraus die Beziehungen

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}} \tag{3/47}$$

und

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\varkappa}. \tag{3/48}$$

Die Gleichung (3/48) liegt der zuerst von Clément und Désormes benutzten Methode zugrunde, für die ein möglichst großer Glasbehälter in einem Flüssigkeitsbad verwendet wird, dessen Gasdruck mit einem offenen Manometer gemessen wird. Nachdem zunächst das Versuchsgas einen kleinen Überdruck $p_1 = b + h_1$ (Barometerstand b, Druckdifferenz am Manometer h) und die Badtemperatur T_1 angenommen hat, wird durch Öffnen des Verschlußhahnes Druckausgleich ($p_2 = b$) für kurze Zeit hergestellt ($V = V_2$, Temperatur T_2) und nach dem Schließen des Hahnes infolge Temperaturausgleichs mit dem Bad ($T = T_1$) der Druck $p_3 = b + h_2$ beobachtet. Da der kurze Druckausgleich annähernd eine adiabatische Zustandsänderung darstellt ($p_1 V_1^{\varkappa} = p_2 V_2^{\varkappa}$), andrerseits Anfangs- und Endzustand des Gasvolumens auf einer Isothermen liegen ($p_1 V_1 = p_3 V_2$), ergibt sich daraus

$$\varkappa = \frac{\ln(b + h_1) - \ln b}{\ln(b + h_1) - \ln(b + h_2)}$$

und, da h_1 und h_2 klein gegen b sind,

$$\varkappa = \frac{h_1}{h_1 - h_2}.$$

Diese Methode ist nicht sehr zuverlässig, da während des Druckausgleichs ein teilweiser Wärmeaustausch mit der Behälterwand erfolgt und daher tatsächlich ein Polytropenexponent gemessen wird. Eine Verfeinerung des Verfahrens besteht darin, die Öffnungszeiten zu variieren und auf eine unendlich kleine Zeitdifferenz zu extrapolieren.

3.442 Messung der adiabatischen Temperaturänderung

Dieses von Lummer und Pringsheim (1898) zu hoher Vollkommenheit ausgebildete Verfahren beruht auf Gleichung (3/47) und mißt mit Hilfe eines sehr empfindlichen und trägheitslosen Thermometers die zu den Drücken p_1 (aufgepumpt) und p_0 (Druckausgleich) gehörigen Temperaturen T_1 und T_0. Zu den Versuchen wurde ein 90 l fassender Kupferbehälter, der sich in einem Flüssigkeitsbad befand, verwendet; zur Temperaturmessung diente ein Platinbolometer von 10 cm Länge, 0,2 mm Breite und 0,6 μ Dicke. Der Wert $\varkappa$ errechnet sich aus

$$\varkappa = \frac{\log\left(\frac{p_0}{p_1}\right)}{\log\left(\frac{p_0}{p_1}\right) - \log\left(\frac{T_0}{T_1}\right)}.$$

3.443 Dynamische Verfahren

WOLF (*995*) hat ein bereits seit langem bekanntes Verfahren aufgegriffen, das ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr (Abb. 180) mit aufgesetzten Glaskugeln benutzt und aus der Schwingungsdauer im offenen und geschlossenen Zustand den Quotienten $\varkappa$ berechnet. Bezeichnet man mit l die Länge der Quecksilbersäule, so wird im ersten Fall die Schwingungsdauer $\tau_1 = 2\pi \sqrt{\frac{l}{2g}}$ (Erdbeschleunigung g). Nachdem das zu untersuchende Gas eingefüllt worden ist, werden die Schenkelenden geschlossen und Schwingungen der Dauer

$$\tau_2 = 2\pi \sqrt{\frac{l}{2g} \cdot \frac{V}{V + \varkappa b q}}$$

beobachtet. Es bedeuten V die zusätzlichen Volumina, b den Barometerstand in cm Hg und q den Rohrquerschnitt in cm². Damit ergibt sich der gesuchte Quotient

$$\varkappa = \frac{V}{qb}\left[\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)^2 - 1\right],$$

der auf etwa 1% genau aus den beobachteten bzw. gemessenen Größen ermittelt werden kann. Zur Messung der Schwingungsdauer kann mechanisch oder pneumatisch eine Resonanz erzeugt werden, wobei die Erregerfrequenz bestimmt werden muß.

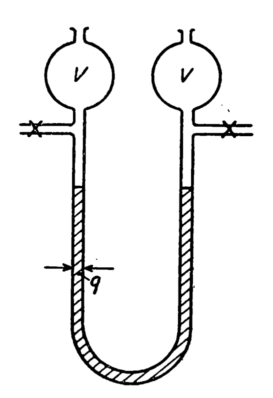


Abb. 180 Dynamisches Verfahren zur Messung von $\varkappa$

Die von RÜCHHARDT (*806*) angegebene Methode, in einem genau zylindrischen Rohr eine eingeschliffene Metallkugel schwingen zu lassen, beruht auf denselben Überlegungen. Neuerdings hat KOEHLER (*556*) dieses Verfahren dadurch verbessert, daß die schwingende Kugel selbsterregend in Bewegung gehalten wird. Meßergebnisse an He, H_2, O_2, CH_4 und anderen Gasen bestätigten die Brauchbarkeit dieser Methode.

Zu den dynamischen Verfahren zählt auch die Bestimmung von $\varkappa$ aus der Schallgeschwindigkeit. Bezeichnet u die Schallgeschwindigkeit in einem Gas, s und v spezifisches Gewicht und spezifisches Volumen, so gilt bekanntlich

$$\varkappa = -\frac{u^2 \cdot s}{v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}, \qquad (3/49)$$

wo $-v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ den isothermen Elastizitätskoeffizienten bedeutet, der für das ideale Gas gleich dem Druck p wird.

Zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit können verschiedene Verfahren (s. Bd. I/2, § 6.1) angewandt werden; es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Wärmeaustausch der komprimierten und dilatierten Gasschichten mit der Umgebung mit zunehmender Schwingungsfrequenz verringert wird. Andrerseits

darf die Schwingungsdauer nicht in der Nähe der akustischen Relaxationszeiten der Gasmoleküle liegen.

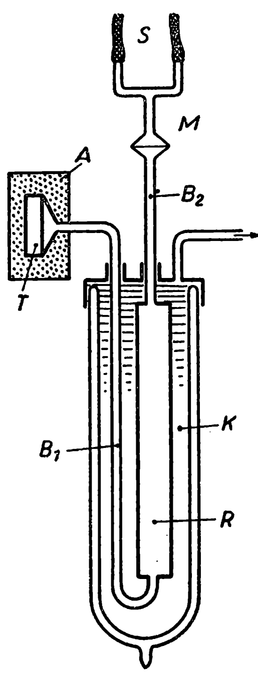


Abb. 181 Schallgeschwindigkeitsmessung in Gasen

KEESOM und VAN ITTERBEEK (*519*) haben das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v}$ von *Helium* bei verschiedenen Temperaturen bis herab zu 4° K experimentell bestimmt. Oberhalb des Siedepunktes von Sauerstoff arbeiteten sie mit einem geschlossenen Resonator veränderlicher Länge und variabler Frequenz. Unterhalb von 20° K wurde die in Abb. 181 dargestellte Versuchsanordnung benutzt. Die Resonatorröhre *R* aus Kupfer befand sich im Kryostaten *K* und konnte mit Heliumgas verschiedenen Druckes gefüllt werden. Als Schallquelle diente ein Telephonsystem *T*, das mit Watte schalldicht isoliert in einem Kästchen *A* untergebracht war. Die Schallschwingungen wurden dem unteren Ende von *R* durch das dünnwandige Rohr B_1 aus Neusilber zugeführt. Durch ein zweites Rohr B_2, das durch eine dünne Neusilbermembran *M* das Gasvolumen gegen den Schallempfänger abdichtete, gelangten die Schallschwingungen in das Stethoskop *S*. Die Erregerfrequenz lag zwischen 400 und 3000 Hz.

SHERRATT und GRIFFITHS (*849*) haben mit Hilfe eines *Ultraschallinterferometers* (s. Bd. I/2, § 6.14) *Kohlenmonoxyd* und *Kohlendioxyd* bis zu 2000° C untersucht, wobei Resonatorröhre und Reflektor aus reiner Kohle bestanden und elektrisch beheizt wurden.

3.45 *Ergebnisse*

In Tabelle 60 sind die spezifischen Wärmen (cal/g °C) von *Luft* bei verschiedenen Drücken und Temperaturen nach JAKOB angegeben.

Tabelle 60 Spezifische Wärmen von Luft

p (kg/cm²)	— 79,3		0		100		250°C	
	c_p	c_v	c_p	c_v	c_p	c_v	c_p	c_v
0	0,241	(0,172)	0,241	(0,172)	0,242	(0,173)	0,245	(0,176)
50	0,317	(0,185)	0,265	(0,175)	0,253	(0,176)	0,249	(0,177)
100	0,413	(0,196)	0,287	(0,178)	0,263	(0,177)	0,254	(0,179)
150	0,496	(0,206)	0,305	(0,179)	0,272	(0,179)	0,258	(0,180)
200	0,515	(0,215)	0,320	(0,181)	0,280	(0,181)	0,262	(0,181)

Die Tabelle 61 gibt für einige Gase die Molwärme C_v bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Tabelle 61 Molwärme C_v von Gasen

Temp. °C	H_2	N_2	O_2	CO_2	NH_3	Cl_2	HCl
0					6,38	5,96	4,97
100	4,97	4,99	5,16	7,67	7,01	6,32	4,98
200	4,99	5,03	5,27	8,11	7,65	6,53	4,98
300	5,00	5,07	5,39	8,49	8,46	6,65	5,05
400	5,01	5,13	5,51	8,82	9,19	6,72	5,16
500	5,02	5,20	5,62	9,11	9,83	6,78	5,28
700	5,06	5,35	5,81	9,61	10,9	6,86	5,52
1000	5,16	5,56	6,03	10,18	12,4	6,91	5,88
1500	5,37	5,85	6,29	10,84	—	—	6,32
2000	5,59	6,05	6,49	11,28	—	—	6,56
2500	5,79	6,20	6,67	11,60	—	—	6,69
3000	5,97	6,32	6,82	—	—	—	—

Tabelle 62 Spezifische Wärme c_v (cal/g °C) von Helium bei verschiedenen Dichten d

T (°K)	$d = 9{,}30$	20,2	30,0	34,1 (Mol/l)
18	0,755	0,748	0,725	0,737
22	0,750	0,758	0,750	0,760
26	0,748	0,778	0,775	0,780
30	—	0,765	0,775	0,800

In Tabelle 63 sind für eine Reihe von Gasen die Schallgeschwindigkeiten bei 0° C und die Werte von $\varkappa$ angegeben.

Tabelle 63 Schallgeschwindigkeit u und $\varkappa$ von Gasen

Gas	u (m/s)	$\varkappa$	Gas	u (m/s)	$\varkappa$
Äthan	308	1,2	Luft	331	1,402
Äthylen	317	1,25	Methan	430	1,31
Ammoniak	415	1,315	Neon	435	1,666
Argon	319	1,668	Sauerstoff	326	1,396
Chlor	206	1,41	Schwefeldioxyd	213	1,29
Helium	965	1,66	Stickoxyd	324	1,39
Kohlendioxyd	259	1,299	Stickstoff	334	1,40
Kohlenoxyd	338	1,4	Wasserstoff	1284	1,408
			Deuterium	890	

3.5 Messung von Wärmetönungen

Die kalorimetrischen Verfahren werden gleicherweise zur Messung von Wärmetönungen angewandt, wie sie bei Phasenübergängen, Lösungs-, Mischungs-, Verdünnungs- und Sorptionsprozessen und bei der Verbrennung auftreten. Zu den erstgenannten Vorgängen gehören das Schmelzen, Verdampfen, Sublimieren, auch Umwandlungswärmen, die bei Strukturänderungen fester Stoffe zu beobachten sind. Auf diese Prozesse und deren experimentelle Erforschung wird in § 4 näher eingegangen werden.

3.51 *Lösungs-, Verdünnungs- und Mischungswärmen* (*286*)

Sind n_1 Mole einer festen Substanz in n_2 Molen eines flüssigen Lösungsmittels gelöst, so bezeichnet man die differentielle Wärmemenge dQ_1, bezogen auf eine unendlich kleine Änderung dn_1 der Konzentration n_1, also $\frac{dQ_1}{dn_1} = \lambda$, als *differentielle Lösungswärme*. Zur Feststellung dieser meist sehr kleinen Wärmemengen eignen sich vor allem die in § 3.27 beschriebenen Differentialkalorimeter.

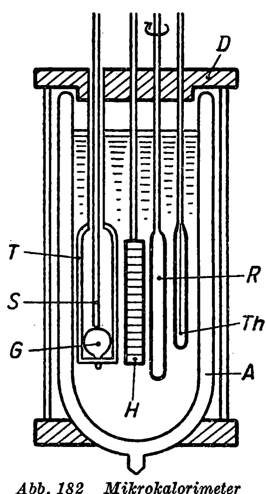



Abb. 182 Mikrokalorimeter zur Messung von Lösungswärmen

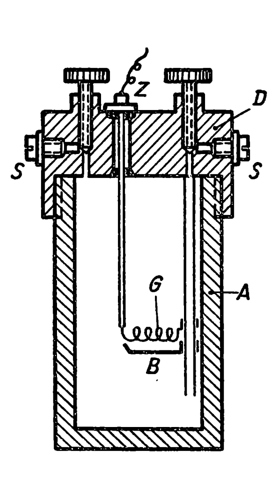


Abb. 183 Verbrennungsbombe

Als *integrale Lösungswärme* Λ wird die gesamte, bei der Lösung von n_1 Molen in n_2 Molen des Lösungsmittels auftretende Wärmemenge bezogen auf n_1, d.h. $\frac{Q}{n_1} = \Lambda$ bezeichnet. Ähnlich wird die *integrale Mischungswärme* auf die Summe der Mole der beiden sich mischenden Flüssigkeiten bezogen, also $W = \frac{Q}{n_1 + n_2}$.

In Abb. 182 ist ein von HUTCHINSON und WHITE (*450*) angegebenes einfaches *Mikrokalorimeter* dargestellt, das sich besonders zur Messung sehr geringer Lösungswärmen eignet. Dieses besteht aus einem kleinen DEWAR-Gefäß A von nur 50 cm³ Inhalt, das sich vollkommen in einem Wasserbad befindet

und mit einem gummigedichteten Deckel D abgeschlossen wird. Durch Verwendung besonders dünnwandigen Glases (0,5 mm) und sorgfältiges Evakuieren konnten die Wärmeverluste gegenüber einem gewöhnlichen DEWAR-Gefäß um den Faktor 6 verringert werden. Der Rührer R bestand aus einem flachen Glasstreifen, der an ein dünnwandiges Glasröhrchen geschmolzen war; die Heizwicklung H von 40 Ohm Widerstand aus Konstantandraht war auf ein Silberröhrchen bifilar gewickelt. Die den zu lösenden Stoff enthaltende Glasampulle G mit einer Wandstärke von nur 0,2 mm lag auf einem Glasträger T und konnte durch einen Stift S von außen zerdrückt werden. Zur Temperaturmessung wurde ein Thermistor Th von 2000 Ohm Widerstand bei 20°C verwandt, dessen Widerstand in einer WHEATSTONE-Brücke gemessen wurde. Nach Eichversuchen bekannter Heizleistung konnten Lösungswärmen von 1 cal auf etwa 0,3% genau ermittelt werden.

3.52 *Sorptionswärme*

Wird eine bestimmte Menge *Sorbens*, das vorher gut entgast werden muß, mit einer bekannten Gasmenge, dem *Sorptiv*, beladen, so tritt eine *Sorptionswärme* auf, die man mit Hilfe eines Kalorimeters messen kann.

MORRISON und LOS (*670*) beschreiben ein adiabatisches Kalorimeter, das besonders zur Messung der thermischen Eigenschaften von adsorbierten Gasen und Dämpfen bei tiefen Temperaturen dient. Einzelheiten siehe § 6.

3.53 *Verbrennungskalorimeter* (*10, 569*)

Zur Messung des Heizwertes fester Brennstoffe wird die kalorimetrische Bombe nach BERTHELOT-MAHLER-KROECKER verwendet, die vereinfacht in Abb. 183 dargestellt ist. Die Bombe besteht aus dem druckfesten Gefäß A aus nichtrostendem Stahl mit aufschraubbarem Deckel D, durch den die Zuleitungen S für den Sauerstoff und den Zündstrom Z geführt sind. Die zu verbrennende Substanz wird in das Platin- oder Quarzschälchen B gelegt und durch eine Glühwendel G zur Entzündung gebracht, nachdem vorher die Bombe mit Sauerstoff von 25 bis 40 at Druck gefüllt und in ein Flüssigkeitskalorimeter gebracht wurde. Die Wärmekapazität der Verbrennungsbombe wird vorher mit Hilfe einer elektrischen Heizvorrichtung oder durch Verbrennung einer Normalsubstanz, wie z. B. *Benzoesäure*, bestimmt. Der Heizwert H der Substanzmenge m wird aus der experimentell ermittelten Wärmekapazität W und der gemessenen Temperaturerhöhung ΔT mit Hilfe der Beziehung

$$H = \frac{W}{m} \Delta T$$

gewonnen.

Für *gasförmige Brennstoffe* eignet sich das JUNKERS-Kalorimeter oder auf ähnlicher Konstruktion beruhend das Verbrennungskalorimeter, wie sie in den USA, England und anderen Ländern in Gebrauch sind. Das JUNKERS-Gerät besteht, wie in der schematischen Darstellung der Abb. 184 wiedergegeben ist, aus dem eigentlichen Kalorimeterbehälter A, der einen Wärmeaustauscher mit

großer Oberfläche darstellt und nach außen durch einen Blechmantel *M* thermisch isoliert ist. Die brennbaren Gase werden über den nassen Gasmesser *G* und den Druckregler *R* dem Bunsenbrenner *B* zugeleitet. Die Verbrennungsgase strömen zwischen den Wassermänteln des Wärmeaustauschers und verlassen den Kalorimeterkörper über den Stutzen *S*, wobei die Abgastemperatur gemessen wird. Das Kühlwasser strömt über einen Überlauf dem Austauscher bei *1* zu und verläßt diesen bei *2*, nachdem Einlauf- und Ausflußtemperatur mit Flüssigkeitsthermometern bestimmt wurden. Das im Abgas enthaltene Wasser wird am Austauscher kondensiert und kann in einem Meßzylinder *Z* gesondert aufgefangen werden. Die Durchflußmenge des Wassers wird bei tragbaren Kalorimeterausführungen einfach und genau durch Wägung der in einer bestimmten Zeit ausfließenden Menge festgestellt.

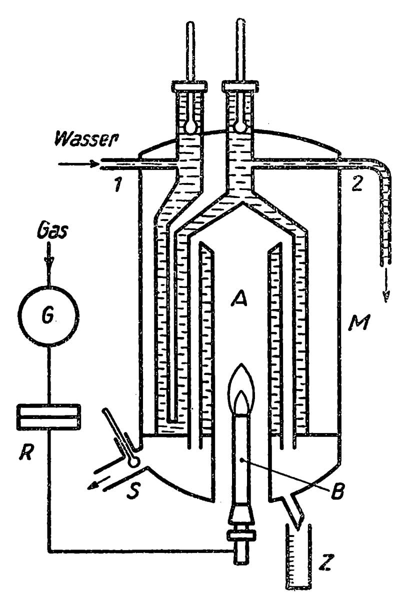


Abb. 184 JUNKERS-Verbrennungskalorimeter

Bei sorgfältigen Messungen müssen Lufttemperatur und Feuchtigkeit berücksichtigt werden; die erreichbare Genauigkeit beträgt etwa 0,5%.

In Tabelle 64 sind die Heizwerte verschiedener Gase bei 0°C und 760 Torr zusammengestellt. Für sehr genaue Messungen der Verbrennungswärme wurde von PILCHER und SUTTON (*734*) ein Präzisions-Bombenkalorimeter vom Aneroidtyp angegeben, das aus rostfreiem Stahl besteht.

Tabelle 64 Oberer Heizwert von Gasen

Gas	Heizwert (kcal/m³)
Wasserstoff	3000
CO (98,6%)	2995
94 CO 4 H_2	2980
75 CO 41 H_2	3000
CH_4	9360
Leuchtgas	4400

§ 4 HETEROGENE EINSTOFFSYSTEME

4.1 Allgemeines über Phasengleichgewichte

4.11 *Koexistenz der Phasen, Phasenregel*

Aus dem Vorgang des Schmelzens bzw. Verdampfens ist bekannt, daß eine Flüssigkeit und ein fester Körper, bzw. eine Flüssigkeit und Dampf im thermodynamischen Gleichgewicht stehen können, sofern die Temperatur der Schmelztemperatur bzw. der Siedetemperatur entspricht. Diese heterogenen Systeme des schmelzenden Festkörpers bzw. der siedenden Flüssigkeit setzen sich aus in sich homogenen, gegeneinander räumlich abgegrenzten und in den physikalischen Eigenschaften unterschiedlichen Teilen zusammen, die als *Phasen* bezeichnet werden. Zu jeder Gleichgewichtstemperatur gehört ein bestimmter Druck; den funktionellen Zusammenhang bezeichnet man als *Dampfdruckkurve*, welche die dampfförmige von der flüssigen Phase trennt. In ähnlicher Weise wird der Übergang von der festen in die flüssige Phase durch die *Schmelzkurve* und der von der gasförmigen in die feste Phase durch die *Sublimationskurve* gekennzeichnet. Trägt man in der p-T-Ebene diese drei Kurven für ein System auf, so erhält man das *Phasendiagramm*, das für das Beispiel von *Wasser* in Abb. 185 schematisch dargestellt ist. Am Schnittpunkt der drei Kurven können die drei Phasen gleichzeitig existieren; man nennt diesen den *Tripelpunkt Tr*. Im speziellen Fall des Phasendiagramms von Wasser erkennt man die Dampfdruckkurve *Tr–K*, die im kritischen Punkt *K* endigt, in dem Flüssigkeit und Dampf gleiche Dichte besitzen. Die Schmelztemperatur sinkt mit zunehmendem Druck nur sehr wenig. Der Tripelpunkt (s. § 1.932) liegt bei 4,58 Torr und einer Temperatur von 0,0099° C.

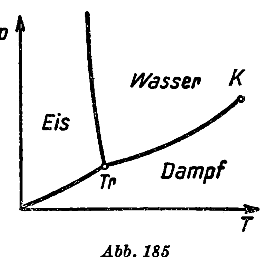


Abb. 185
Phasendiagramm von Wasser

Gibbs hat aus allgemeingültigen, thermodynamischen Überlegungen die *Phasenregel* abgeleitet, welche die Zahl der Gleichgewichtsparameter: Druck, Temperatur und Konzentration mit der Anzahl der Phasen r und der Anzahl der Komponenten k verknüpft. Als Komponenten sind chemische Bestandteile des Systems zu verstehen; für das Einstoffsystem wird demnach $k = 1$. Die sämtlichen Gleichgewichtsparameter werden die *Freiheitsgrade* f genannt, deren Anzahl nach Gibbs sich aus der Beziehung

$$f = k - r + 2 \tag{4/1}$$

ergibt. Im Falle des Einstoffsystems findet man $f = 3 - r$; am Tripelpunkt mit $r = 3$ wird $f = 0$ (nonvariantes Gleichgewicht). Längs der Begrenzungskurven

im Phasendiagramm besitzt das System nur einen Freiheitsgrad, so daß beide Variablen, Druck und Temperatur, sich nur voneinander abhängig ändern können und Dampfspannungs-, Schmelz- und Sublimationskurve ergeben.

Für die gegenseitige Lage dieser Gleichgewichtskurven gilt allgemein, daß deren Verlängerung über den Tripelpunkt hinaus immer in das Phasengebiet der beiden anderen Zustände verlaufen muß.

Die Zahl der möglichen Phasen ist nicht allein durch die drei Aggregatzustände gegeben; ein und derselbe Aggregatzustand kann in verschiedenen Modifikationen auftreten. Bei Festkörpern spricht man von *polymorphen*

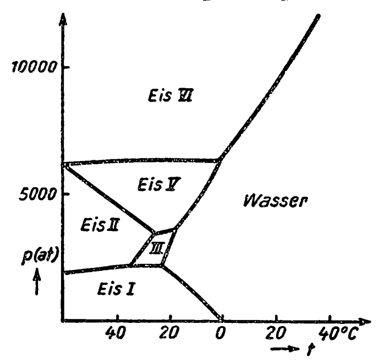


Abb. 186 Hochdruckphasendiagramm von Wasser

Phasen, die besonders bei sehr hohen Drücken auftreten und gewöhnlich von einer unstetigen Volumenänderung begleitet sind. In Abb. 186 ist das Hochdruckphasendiagramm von *Wasser* dargestellt, das sechs verschiedene Eismodifikationen aufweist.

4.12 *Zustandsgleichung*

Die in den Abbildungen 185 und 186 dargestellten Phasendiagramme geben die Phasengleichgewichte nur unvollständig wieder, da der Einfluß des jeweiligen Volumens nicht erscheint. Das vollständige Phasendiagramm für Wasser ist in Abb. 187 wiedergegeben, wobei in der p-V-Ebene die Isothermen eingezeichnet sind. Bei gegebenem Druck und zugehöriger Temperatur innerhalb der Gleichgewichtsfläche kann das Volumen irgendeinen Wert zwischen zwei Grenzvolumina einnehmen, die dem Volumen der zwei in Frage kommenden Phasen entsprechen. Es handelt sich demnach um die Mischung zweier Phasen, so daß deren Volumen keine Eigenschaft *einer* Phase, sondern ein Maß für die relativen Konzentrationen darstellt.

Die Zustandsgleichung eines Mehrphasensystems kann experimentell aus den spezifischen Wärmen der einzelnen Phasen und den bei den Phasenübergängen auftretenden latenten Wärmen ermittelt werden. Geht man von der Entropie des Festkörpers

$$S_s = \int_0^T \frac{C_{ps}}{T}\, dT \qquad (4/2)$$

(C_{ps} spezifische Wärme bei konstantem Druck) aus und betrachtet zunächst den Temperaturbereich unterhalb des Tripelpunktes, also die Sublimationskurve, so muß zur Verdampfung die Sublimationswärme L_s aufgewandt werden, die einer Entropiedifferenz

$$\Delta S_s = \frac{L_s}{T_s} \tag{4/3}$$

entspricht. worin T_s die Sublimationstemperatur bedeutet. Wenn C_{pg} die spezifische Wärme des Gases ist, errechnet sich dessen Entropie unter Berücksich-

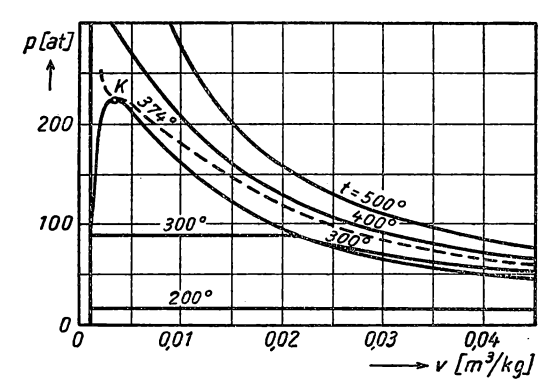


Abb. 187 p-V-Diagramm von Wasser

tigung von Gleichung (4/2) und (4/3) zu

$$S_g = \int_0^{T_s} \frac{C_{ps}}{T}\, dT + \frac{L_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T} \frac{C_{pg}}{T}\, dT. \tag{4/4}$$

Oberhalb der Tripelpunktstemperatur, d.h. bei höherem Druck, schmilzt der Festkörper zuerst, bevor er verdampft; die erforderliche Schmelzwärme L_{sm} entspricht einer Entropiedifferenz von

$$\Delta S_{sm} = \frac{L_{sm}}{T_{sm}}. \tag{4/5}$$

Die Entropie der entstehenden Flüssigkeit ergibt sich dann aus

$$S_f = \int_0^{T_{sm}} \frac{C_{ps}}{T}\, dT + \frac{L_{sm}}{T_{sm}} + \int_{T_{sm}}^{T} \frac{C_{pf}}{T}\, dT. \tag{4/6}$$

Bei weiterer Temperatursteigerung verdampft die Flüssigkeit; der entstehende Dampf besitzt dann die Entropie

$$S_g = \int_0^{T_{sm}} \frac{C_{ps}}{T}\, dT + \frac{L_{sm}}{T_{sm}} + \int_{T_{sm}}^{T_s} \frac{C_{pf}}{T}\, dT + \frac{L_v}{T_v} + \int_{T_v}^{T} \frac{C_{pg}}{T}\, dT. \tag{4/7}$$

Da am Tripelpunkt die Entropie nach den Gleichungen (4/4) und (4/7) dieselbe sein muß und $T_{sm} = T_s = T$ ist, findet man

$$L_s = L_{sm} + L_v. \tag{4/8}$$

Die Sublimationswärme L_s setzt sich demnach aus der Schmelzwärme L_{sm} und der Verdampfungswärme L_v zusammen.

4.13 *Freie Gibbssche Energie*

Die graphische Darstellung der Entropie in Abhängigkeit von der Temperatur entsprechend Gleichung (4/7) im T-S-Diagramm ist für die praktischen Anwendungen, vor allem für Kreisprozesse, von großer Bedeutung (s. § 6). Wie bereits in § 1.13 gezeigt wurde, ergibt der Carnot-Prozeß im T-S-Diagramm ein Rechteck, dessen Flächeninhalt wegen $T\,dS = dU + p\,dV$ und $\oint dU = 0$

$$\oint T\,dS = \oint p\,dV \tag{4/9}$$

gleich der geleisteten Arbeit ist.

Führt man die *freie Gibbssche Energie*

$$G = U + pV - TS = I - TS \tag{4/10}$$

ein, wenn I die *Enthalpie* bezeichnet, so ergibt sich aus

$$dG = dU + p\,dV + V\,dp - T\,dS - S\,dT \tag{4/10a}$$

für konstanten Druck unter Benutzung des 1. Hauptsatzes

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \text{oder} \quad G = -\int S\,dT \tag{4/11}$$

und mit $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

$$G = \int V\,dp \quad (T = \text{const}). \tag{4/12}$$

4.14 *Phasenübergänge, Clapeyron-Clausius-Gleichung*

Bei den gewöhnlichen Phasenübergängen, wie Schmelzen, Verdampfen und Sublimation, treten eine latente Wärme und eine Volumenänderung auf, während Temperatur und Druck konstant bleiben. Für den reversiblen Phasenübergang ergibt sich entsprechend Gleichung (4/3) bzw. Gleichung (4/5) für die latente Wärme

$$L = T\,(S'' - S'), \tag{4/13}$$

wenn S' und S'' die Entropien der einzelnen Phasen sind. Da nach Gleichung (4/10a)

$$dG = -S\,dT + V\,dp \tag{4/14}$$

ist, können wir unter Zuhilfenahme der Gleichungen (4/11) und (4/12) den gewöhnlichen Phasenübergang dadurch charakterisieren, daß 1. sich beim Über-

gang Volumen und Entropie ändern und 2. die ersten Ableitungen der GIBBSschen Energie unstetig sind. Solche Phasenübergänge werden *Phasenumwandlungen erster Art* genannt; ihre schematische Darstellung ist in Abb. 188 gegeben. Im Gegensatz dazu ändern sich bei der *Phasenumwandlung zweiter Art* die zweiten Ableitungen der GIBBSschen Funktion diskontinuierlich (s. § 6).

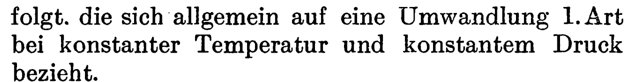
Betrachtet man bei einer Umwandlung erster Art eine reversible, isotherme, isobare Änderung, so findet man aus

$$T\,dS = C_v\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV,$$

$$T\,(S'' - S') = T\,\frac{dp}{dT}\,(V'' - V'), \qquad (4/15)$$

woraus die bekannte CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\,(V'' - V')} \qquad (4/15\text{a})$$



folgt. die sich allgemein auf eine Umwandlung 1. Art bei konstanter Temperatur und konstantem Druck bezieht.

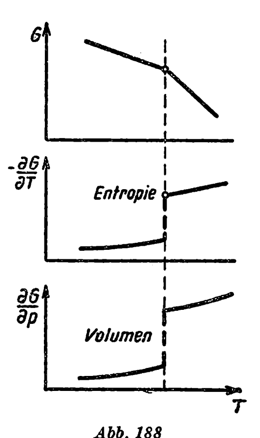


Abb. 188
Phasenumwandlung 1. Art

Betrachtet man den Schmelzvorgang, so entsprechen L der Schmelzwärme und V' bzw. V'' dem spezifischen Volumen der festen bzw. flüssigen Phase. Da L immer eine positive Größe ist, hängt die Neigung $\frac{dp}{dT}$ der Schmelzkurve von der Differenz $V'' - V'$ ab. Für das in Abb. 185 dargestellte Phasendiagramm von *Wasser* ergibt sich $\frac{dp}{dT} < 0$, da die Substanz beim Erstarren expandiert. Gewöhnlich findet man bei anderen Stoffen eine positive Neigung der Schmelzkurve.

4.2 Gleichgewicht fest-flüssig

4.21 *Grundsätzliches (916)*

Für die experimentelle Untersuchung des Schmelzvorganges geht man von den Gleichungen (4/5) und (4/6) aus und fragt nach den Änderungen der inneren Energie und der Entropie. Da bei Flüssigkeiten und Festkörpern das Produkt $p(V'' - V')$ gegenüber der latenten Schmelzwärme L_s vernachlässigt werden kann, ergibt sich die *Schmelzentropie* ΔS_s aus $\frac{L_s}{T_s}$, wenn T_s die Schmelztemperatur bedeutet. Für die meisten Metalle beträgt die Schmelzentropie 2 bis 3 cal/Mol °K, für zweiatomige Ionenkristalle ist sie etwa zweimal so groß. Für das theoretische Verständnis des Schmelzvorgangs bezieht man daher die

Schmelzentropie besser auf ein Atom und betrachtet die Entropieänderung im Vergleich zur Volumenänderung beim Schmelzen. Es ergibt sich aus allgemeinen thermodynamischen Überlegungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}, \tag{4/16}$$

woraus folgt

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\text{thermische Ausdehnung}}{\text{Kompressibilität}}.$$

Prüft man diese Beziehung mit Hilfe bekannter Zahlenwerte nach, so bekommt man zwar die richtige Größenordnung der Schmelzentropie, jedoch nur in einigen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Werten.

Einen wesentlich besseren Einblick in den Schmelzvorgang erlaubt eine statistische Betrachtungsweise, die davon ausgeht, daß die Flüssigkeit aus einer Mischung von N Atomen und $N \cdot \alpha$ Leerstellen besteht, wobei $\alpha < 1$ ist. Die Wahrscheinlichkeit für deren Anordnung auf $N(1 + \alpha)$ Plätze ergibt sich zu

$$W = \left[\frac{(1 + \alpha)^{1+\alpha}}{\alpha^\alpha}\right]^N,$$

woraus mit Hilfe der BOLTZMANN-Beziehung $S = k \ln W$ sich die Schmelzentropie

$$S = Nk\,[(1 + \alpha) \ln (1 + \alpha) - \alpha \ln \alpha] \tag{4/17}$$

ergibt. Setzt man $\alpha = 1$ ein, so findet man etwa den richtigen Wert für die Schmelzentropie, ohne dabei den speziellen Gitterbau der festen Phase berücksichtigen zu können.

Eine verfeinerte theoretische Berechnung der Schmelzentropie von Metallen hat ORIANI (*708*) auf ähnlichem Wege unter Berücksichtigung der Kristallstruktur durchgeführt.

4.22 *Beobachtung der Schmelztemperatur* (*443, 911*)

Bei *reinen* Stoffen macht die Beobachtung der Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur keine Schwierigkeiten, da die Temperatur infolge Zufuhr bzw. Abfuhr der latenten Wärme über einige Zeit konstant bleibt (*Haltepunkt*). Im allgemeinen wird die Schmelze über die Schmelztemperatur erwärmt und langsam unter konstanten Außenbedingungen abgekühlt, wobei folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen sind:

1. Um lokale Temperaturschwankungen zu vermeiden, soll zwischen Tiegel und Ofen kein Temperaturgradient bestehen;
2. die Abkühlungsgeschwindigkeit soll klein sein;

3. die Schmelze muß während des Abkühlens gerührt werden, um Temperaturdifferenzen und Unterkühlung zu unterbinden;
4. Schmelztiegel, Schutzrohre der Thermometer und sonstige Geräte, die mit der Schmelze in Berührung kommen, dürfen keine Verunreinigung der Schmelze zur Folge haben.

Die genauesten Methoden der Schmelztemperaturbestimmung beruhen auf der Beobachtung des Haltepunktes während des Schmelz- oder besser Erstarrungsvorganges. Zu diesem Zweck wird die Substanz in einen je nach dem Schmelzpunkt geeigneten Tiegel gebracht, der sich in einem elektrisch beheizten Röhrenofen befindet und mit einem genauen Thermometer ausgerüstet ist. In Abb. 189 ist schematisch der Aufbau eines solchen Ofens wiedergegeben, der sich für die thermische Analyse von Metallen eignet. Er besteht aus dem nach außen isolierten Röhrenofen *O*, dessen Heizwicklung *H* aus Wolfram-, Tantal- oder Platindraht auf ein Keramikrohr *R* gekittet ist. Der Schmelztiegel *T* steht auf dünnwandigen Chromnickelsäulen *S*, die am unteren Verschlußdeckel des Ofens befestigt sind. Durch den oberen Deckel, der ebenfalls aus keramischer Masse, Kohle oder Graphit besteht, sind 2 Thermoelemente Th_1 und Th_2 geführt, mit denen die Temperatur der Schmelze und des Ofens gemessen wird. Mit dieser Versuchsanordnung kann nicht nur die Schmelztemperatur, sondern auch die Schmelzwärme bestimmt werden (*869*). Im allgemeinen geht man von einer 10° über der Schmelztemperatur liegenden Temperatur aus und mißt bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 2°C/min. In Abb. 190 sind schematisch Abkühlungs- und Schmelzkurve eines Stoffes und der Vorgang der Unterkühlung während des Abkühlens dargestellt.

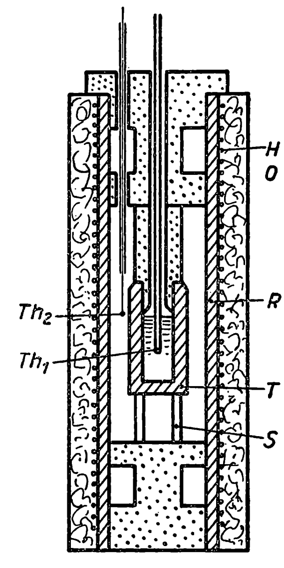


Abb. 189
Elektrischer Schmelzofen

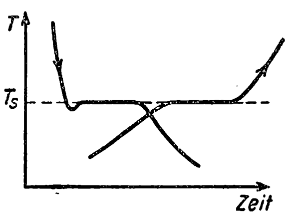


Abb. 190
Schmelz- und Abkühlungskurve einer reinen Substanz

Für die thermische Analyse bei Temperaturen zwischen 1100 und 1600°C eignet sich ein von CARLILE, CHRISTIAN und HUME-ROTHERY (*129*) entworfener Ofen, der vereinfacht in Abb. 191 dargestellt ist. Er besteht aus einem $^3/_4$ m langen Mullitrohr *A* (Chromlegierung), dessen Enden in zwei wassergekühlten Kupferverschlüssen D_1 und D_2 mit Hartwachs eingekittet sind. Der Schmelztiegel *T* aus Aluminiumoxyd besitzt einen eingezogenen Boden zur Aufnahme des Platin–Platin-Rhodium-Thermoelementes *Th*, dessen Enden durch ein Glasrohr *G* herausgeführt werden. Der Tiegel wird durch dünne Tantal- oder Zirkonbleche *B* bis auf eine Öffnung für den Rührer *R* aus Aluminiumoxyd abgedeckt. Durch dünne Mullitrohre wird der Tiegel in Ofenmitte gehalten. Um das Außenrohr ist der

Platindrahtofen *O* geschoben, der die Tiegelzone beheizt. Als Schutzgas wird durch den oberen Deckel Argon zugeleitet.

ADCOCK (*6*) hat für denselben Temperaturbereich einen induktiv geheizten Ofen angegeben, bei dem ein besonderer Rührer entfallen kann. Weitere Ofenkonstruktionen siehe § 8.

Die Schmelztemperatur kleiner Drahtproben kann bei nicht zu hohen Genauigkeitsansprüchen mit Hilfe der *Drahtmethode* bestimmt werden (s. § 1.935). Das Metall wird zu diesem Zweck in Form eines etwa 5 mm langen Drahtes in einen Stromkreis eingeschaltet und neben einem Thermoelement in einem elektrischen Rohrofen in indifferenter Atmosphäre erhitzt. Die Schmelztemperatur findet man aus der abgelesenen Thermokraft zum Zeitpunkt der Unterbrechung des Hilfsstromkreises.

Bei elektrisch gut leitenden Metallen wird für hohe Temperaturen die sogenannte *Bohrlochmethode* angewandt. In die Schmelzprobe wird ein tiefes Loch gebohrt und dieses während des Schmelzens mit einem *Mikropyrometer* (siehe § 1.532) beobachtet. Im Augenblick des Schmelzens, das zuerst am Grunde der Bohrung einsetzt, ändern sich die Emissionseigenschaften des Loches unstetig. Fehler resultieren aus der ungenügenden Schwärzung, besonders bei stark reflektierenden Metallen (*185*).

Weitere Methoden zur Beobachtung der Schmelztemperatur beruhen auf der sprunghaften Änderung einiger physikalischer Eigenschaften während der Phasenumwandlung. Hierzu gehören das spezifische Volumen, die elektrische Leitfähigkeit, die Thermokraft, die magnetische Suszeptibilität, die Löslichkeit für fremde Gase.

Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen nimmt beim Übergang in die feste Phase sprunghaft ab, sofern der Schmelzvorgang unter Volumenkontraktion erfolgt und umgekehrt. In Abb. 192 ist schematisch der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ während des Erstarrens dargestellt; in Tabelle 65 sind die relativen Änderungen des elektrischen Widerstandes beim Schmelzen einiger Metalle zusammengestellt.

Tabelle 65

Relative Widerstandsänderung beim Schmelzen			
Al	1,65	Cu	1,97
Sb	0,70	Li	1,96
Pb	2,06	Na	1,34
Cd	1,97	Ag	1,98
Cs	1,65	Bi	0,45
Ga	0,58	Zn	2,00
Au	2,28	Sn	2,01
K	1,39		

Um den Einfluß des Druckes auf die Schmelztemperatur studieren zu können, wird die zu untersuchende Substanz in ein druckfestes Gefäß gebracht, das sich in einem Flüssigkeitsbad oder einem Röhrenofen befindet, wobei mit steigender

Temperatur der Druck abgelesen wird. In Abb. 193 ist eine solche p-T-Kurve schematisch dargestellt. Der Druck ändert sich, solange die ganze Menge der Substanz kristallisiert ist, längs der Linie *a–b*. Mit beginnendem Schmelzen wächst der Druck bei weiterer Temperatursteigerung stärker (*b–c*), bis alles geschmolzen ist. Steigt die Temperatur weiter, nimmt der Druck wieder erheblich weniger zu (*c–d*). Die durch das Schmelzen verursachte Druckänderung Δp_T

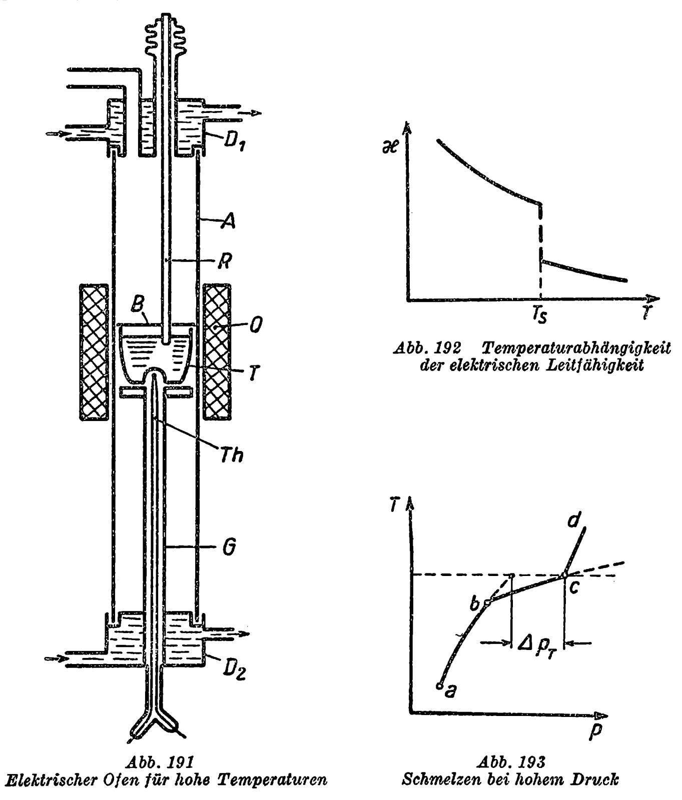


Abb. 191
Elektrischer Ofen für hohe Temperaturen

Abb. 192 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Abb. 193
Schmelzen bei hohem Druck

kann man leicht finden, wenn man *a–b* geradlinig verlängert und durch *c* eine Parallele zur Druckachse legt.

Bezüglich der Druckabhängigkeit von festem Helium siehe § 4.25.

4.23 *Bestimmung der Schmelzwärme*

Die latente Schmelzwärme kann mit Hilfe der in § 3.23 beschriebenen Mischungs- und isothermen Kalorimeter bestimmt werden. Kennt man die dem Kalorimeter entzogene Wärmemenge Q, so errechnet sich die Schmelzwärme L_s der Substanz der Masse m aus der Beziehung

$$L_s = \frac{Q}{m} - \bar{c}_{fl}\,(T_2 - T_s) - \bar{c}_f\,(T_s - T_1), \qquad (4/18)$$

wenn T_1 die Vorwärmtemperatur, T_s die Schmelztemperatur und T_2 die sich im Kalorimeter einstellende Endtemperatur bedeuten und mit $\bar{c}_{fl}$ bzw. $\bar{c}_f$ die mittleren spezifischen Wärmen der Substanz in der flüssigen bzw. festen Phase bezeichnet werden, die in Vorversuchen gesondert zu ermitteln sind. Um die Korrekturglieder, welche die Enthalpiedifferenz der flüssigen und festen Phase darstellen, möglichst klein zu halten, wählt man ein Kalorimeter, dessen Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes liegt. GINNINGS, DOUGLAS und BALL (*314*) haben mit einem Eiskalorimeter nach dieser Methode die Schmelzwärme von *Natrium* gemessen.

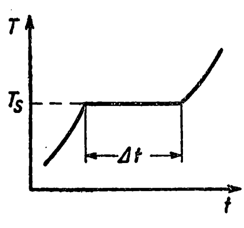


Abb. 194 Schmelzdiagramm

Unter Benutzung der in § 4.22 beschriebenen elektrischen Heizöfen kann die Schmelzwärme aus dem zeitlichen Verlauf der Probentemperatur entnommen werden. Trägt man diese über der Zeit auf (Abb. 194) und führt eine konstante Heizleistung $U \cdot I$ zu, so ergibt sich die Schmelzwärme aus $L_s = U \cdot I \cdot \frac{\Delta t}{m}$, wenn Δt die Zeitdifferenz ist, die zwischen Beginn und Ende des Schmelzvorgangs verstreicht.

4.24 *Kristallisation*

Aus Beobachtungen an erstarrenden Schmelzen findet man, daß eine von der Substanz abhängige *Unterkühlung* auftritt (s. Abb. 190), d. h. eine Temperaturdifferenz, um welche die Erstarrungstemperatur unterschritten werden kann, ehe spontan die Kristallisation einsetzt. Die Unterkühlung hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab und wird um so größer sein, je geringer die Zahl der *Kristallisationskeime* ist. Die Zahl der sich bildenden Keime während der Abkühlung hängt vom Grad der Unterkühlung, dem Probenvolumen und etwa vorhandenen Verunreinigungen ab.

Hat die Kristallisation an einem Keim lokal eingesetzt, so breitet sich die Kristallisationsfront mit einer endlichen Geschwindigkeit aus, die von einer Anzahl Faktoren abhängt. Hierzu gehören die Unterkühlungstemperatur, Erstarrungswärme, thermische Leitfähigkeit und die Anwesenheit isomorpher Zusätze. Mit wachsender Unterkühlung nimmt die *Kristallisationsgeschwindigkeit* zunächst parabolisch zu und erreicht einen konstanten Wert, der erst bei größeren Unterkühlungen wieder auf Null abnimmt.

4.25 *Schmelzkurve von festem Helium und Wasserstoff*

Festes Helium besitzt einige Merkmale gewöhnlicher Festkörper, obgleich seine Verfestigung nicht wie bei den anderen verflüssigten Gasen durch weitere Temperatursenkung, sondern durch Druckerhöhung zustande kommt. Seine spezifische Wärme gehorcht etwa dem DEBYE-Gesetz (s. § 3.21) mit einer charakteristischen Temperatur zwischen 25 und 35° K. Das Phasendiagramm in der Nähe des oberen Tripelpunktes ist in Abb. 195 dargestellt und zeigt, daß festes Helium nur bei Drücken oberhalb von 25 at existieren kann. Bei etwa

7000 at liegt die Gleichgewichtstemperatur beim zehnfachen Wert der kritischen Temperatur.

Zur Bestimmung der Schmelzkurve von *festem Helium* hat KEESOM (*508*) die in Abb. 196 schematisch dargestellte Versuchsanordnung benutzt. Der wesentliche Teil dieser Apparatur ist eine Neusilberkapillare K, die sich in einem Kryostaten mit flüssigem Helium befindet. Die beiden Rohrzuleitungen R führen zu einem mit Quecksilber gefüllten Differentialmanometer M, dessen Schenkel durch Öffnen des Hahns H_1 kommunizieren können. Die weiteren Hähne H_2 und H_3 dienen zur Füllung und als Auslaß des Rohrsystems. Zunächst wird bei

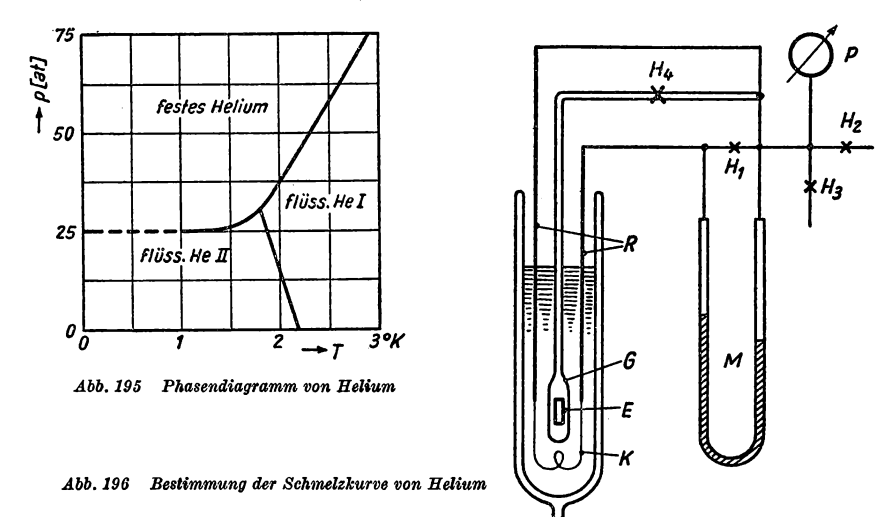


Abb. 195 Phasendiagramm von Helium

Abb. 196 Bestimmung der Schmelzkurve von Helium

offenem H_2 und geschlossenen H_1 und H_3 Helium in der Kapillaren kondensiert und mit einer Hochdruckpresse das flüssige Helium unter hohen Druck gesetzt, der mit einem Hochdruckmanometer P gemessen wird. Um nachzuprüfen, ob sich das Helium bereits verfestigt hat, wird H_2 geschlossen und H_1 geöffnet. Ist die Kapillare durch festes Helium blockiert, wird beim Öffnen des Hahns H_3 ein Druckunterschied im Differentialmanometer festzustellen sein. Dieses besteht aus einem Stahlrohr, in dem ein Platindraht isoliert angeordnet ist. Bei Druckänderungen ändert sich der Widerstand des Drahtes, der einen Zweig einer Widerstandsbrücke bildet. Auf diese Weise können bequem sehr kleine Druckunterschiede gemessen werden.

Mit Hilfe dieser Methode fand KEESOM, daß bei 4,0° K die Kapillare bei einem Druck von 128 at blockiert wurde und bei 126 at wieder frei wird. Setzt man das Verfahren bei verschiedenen Temperaturen fort, erhält man die in Abb. 195 wiedergegebene Schmelzkurve. SIMON und STECKEL (*861*) haben diesen Versuch bis auf etwa 2000 at, SIMON bis 7000 at ausgedehnt.

Nachdem die Versuche mit der Kapillaren ergeben hatten, daß die für die Verfestigung erforderlichen Drücke unterhalb von 2° K nicht sehr hoch sind, hat KEESOM die Versuchsanordnung durch eine dickwandige Glasampulle G

erweitert, die über den Hahn H_4 an die Hochdruckleitung angeschlossen werden kann. Das Glasgefäß war mit einem Rührer E in Form eines kleinen Weicheisenstäbchens ausgerüstet, das von außen elektromagnetisch auf- und abbewegt werden konnte. Ist das Helium in G erstarrt, so läßt sich der Rührer E nicht mehr bewegen.

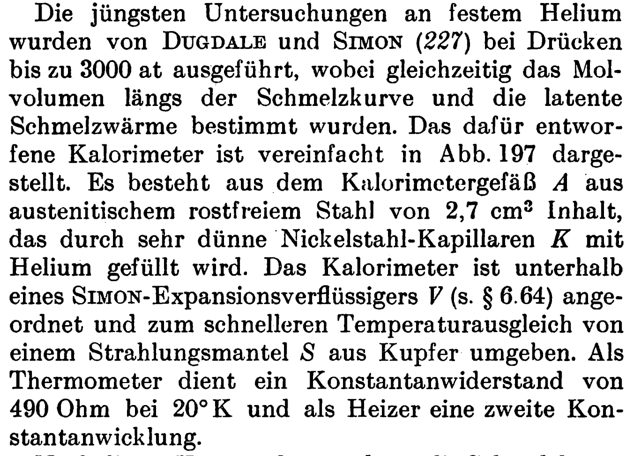


Abb. 197
Kalorimeter für festes Helium

Die jüngsten Untersuchungen an festem Helium wurden von DUGDALE und SIMON (*227*) bei Drücken bis zu 3000 at ausgeführt, wobei gleichzeitig das Molvolumen längs der Schmelzkurve und die latente Schmelzwärme bestimmt wurden. Das dafür entworfene Kalorimeter ist vereinfacht in Abb. 197 dargestellt. Es besteht aus dem Kalorimetergefäß A aus austenitischem rostfreiem Stahl von 2,7 cm³ Inhalt, das durch sehr dünne Nickelstahl-Kapillaren K mit Helium gefüllt wird. Das Kalorimeter ist unterhalb eines SIMON-Expansionsverflüssigers V (s. § 6.64) angeordnet und zum schnelleren Temperaturausgleich von einem Strahlungsmantel S aus Kupfer umgeben. Als Thermometer dient ein Konstantanwiderstand von 490 Ohm bei 20° K und als Heizer eine zweite Konstantanwicklung.

Nach diesen Untersuchungen kann die Schmelzkurve durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$p = \left[\left(\frac{T}{0{,}992}\right)^{1{,}554} - 1\right] 16{,}45 \quad (p \text{ in at}).$$

In Tabelle 66 sind die Entropien (cal/°C Mol) und Molvolumina (ml/Mol) für die feste und die flüssige Phase längs der Schmelzkurve zusammengestellt.

Festes Helium erstarrt zu einer homogenen, transparenten Masse, deren Brechungsindex und Dichte sich nicht merklich von der flüssigen Phase bei

Tabelle 66 Entropie und Molvolumen von festem Helium

Temp. (°K)	S_f	S_{fl}	V_f	V_{fl}
4	0,18	1,60	17,25	18,25
6	0,29	1,79	15,33	16,42
8	0,39	1,90	14,34	15,10
10	0,48	2,00	13,45	14,13
12	0,56	2,11	12,82	13,45
14	0,63	2,21	12,30	12,98
16	0,70	2,31	11,87	12,42
18	0,78	2,42	11,42	11,95
20	0,86	2,54	11,10	11,61
22	0,94	2,66	10,75	11,24
24	1,01	2,77	10,40	10,88
26	1,08	2,88	10,10	10,57

derselben Temperatur unterscheiden. Von VAN GULIK und KEESOM (*357*) ist die Schmelzkurve von *Wasserstoff* bis zu Drücken von 250 at experimentell mit einer Apparatur bestimmt worden, die der in Abb. 196 dargestellten entspricht. Die Ergebnisse sind in Abb. 198 enthalten.

4.26 *Ergebnisse*

In Tabelle 67 sind für eine Reihe von Metallen, Ionenkristalle und Molekülkristalle Schmelzwärme L_s (kcal/Mol), Verdampfungswärme L_v, $\frac{L_s}{L_v}$, Schmelztemperatur T_s und Schmelzentropie ΔS_s (cal/°K Mol) angegeben.

Tabelle 67 Schmelzwärme, Verdampfungswärme, Schmelztemperatur und Schmelzentropie verschiedener Substanzen

Substanz	L_s	L_v	L_s/L_v	T_s	ΔS_s
Na	0,63	26,2	0,024	371	1,70
Mg	1,16	34,4	0,034	923	1,26
Al	2,55	67,6	0,038	932	2,73
K	0,58	21,9	0,026	336	1,72
Cr	3,93	89,4	0,044	1823	2,15
Mn	3,45	69,7	0,050	1493	2,31
Fe	3,56	96,5	0,037	1802	1,97
Co	3,66	—	—	1763	2,08
Ni	4,20	98,1	0,043	1725	2,44
Cu	3,11	81,7	0,038	1357	2,29
Zn	1,60	31,4	0,051	692	2,32
Ag	2,70	69,4	0,039	1234	2,19
Cd	1,46	27,0	0,054	594	2,46
In	0,78	—	—	429	1,82
Sn	1,72	68,0	0,025	505	3,40
Pt	5,33	125	0,043	2028	2,63
Au	3,03	90,7	0,033	1336	2,27
Hg	0,58	15,5	0,037	234	2,48
Pb	1,22	46,7	0,026	601	2,03
Bi	2,51	47,8	0,053	544	4,61
NaCl	7,22	183	0,039	1073	6,72
KCl	6,41	165	0,039	1043	6,15
AgCl	3,15	—	—	728	4,33
KNO_3	2,57	—	—	581	4,42
$CaCl_2$	6,03	—	—	1047	5,77
H_2	0,028	0,22	0,13	14	2,0
H_2O	1,43	11,3	0,13	273	5,25
O_2	0,096	2,08	0,05	54	1,78
A	0,280	1,88	0,15	84	3,38
N_2	0,218	1,69	0,13	63	3,46
CO	0,200	1,90	0,11	68	2,94
CO_2	1,99	6,44	0,31	217	9,16

4.3 Sublimation

4.31 *Gleichung der Sublimationskurve*

Für den Fall eines Festkörpers, dessen geringer Dampfdruck schwierig zu messen ist, kann die Sublimationswärme L_{su} aus der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung (4/15a) bestimmt werden. Da $V'' \gg V'$ und V'' nach der idealen Gasgleichung zu berechnen ist, ergibt sich mit $V'' = \frac{RT}{p}$

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_{su}}{RT^2}\, dT. \tag{4/19}$$

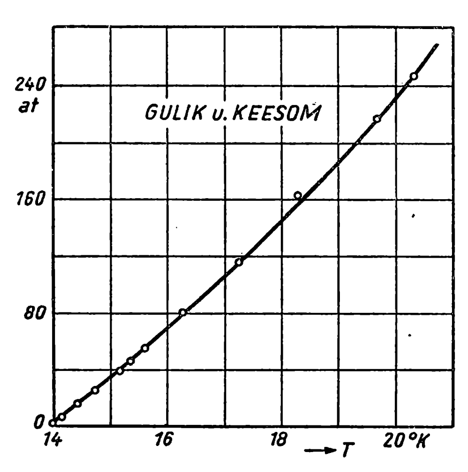


Abb. 198 Schmelzkurve von Wasserstoff

Nach der KIRCHHOFF-Gleichung findet man angenähert die Sublimationswärme aus

$$L_{su} = L_0 + \int_0^T c_{pg}\, dT - \int_0^T c_{pf}\, dT, \tag{4/20}$$

wobei L_0 die Sublimationswärme am absoluten Nullpunkt und c_{pg} bzw. c_{pf} die spezifischen Wärmen der gasförmigen bzw. festen Phase bei konstantem Druck bedeuten. Für atomige Dämpfe wird $c_{pg} = \frac{5}{2} R$, woraus für diesen Fall unter Benutzung von Gleichung (4/19) die Gleichung der Sublimationskurve

$$\ln p = -\frac{L_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_{pf}\, dT}{T^2}\, dT + C \tag{4/21}$$

folgt, worin C eine Integrationskonstante ist. Geht man auf gewöhnliche Logarithmen über und drückt den Druck in Torr aus, so findet man

$$\log p = -\frac{L_0}{4{,}573\,T} + \frac{5}{2}\log T - B + C' + 2{,}881, \qquad (4/21\,\mathrm{a})$$

wenn C' die umgerechnete Integrationskonstante ist, und

$$B = \frac{1}{2{,}30\,R}\int\limits_0^T \frac{\int\limits_0^T c_{pf}\,dT}{T^2}\,dT.$$

Die gesuchte Sublimationswärme L_0 findet man aus den experimentellen Werten des Dampfdrucks p dadurch, daß man nach Gleichung (4/21 a)

$$\log p - \frac{5}{2}\cdot\log T + B$$

über $\frac{1}{T}$ aufträgt und aus der Neigung dieser Geraden $-\frac{L_0}{4{,}573}$ erhält. Der Abschnitt auf der Ordinate stellt dann die Summe $C' + 2{,}881$ dar.

4.32 *Experimentelle Verfahren*

Die Bestimmung der Sublimationswärme erfolgt aus Messungen der Sublimationsdrücke bei verschiedenen Temperaturen, wozu sich grundsätzlich die experimentellen Methoden der Dampfdruckbestimmung (s. Bd. I/1, § 6.4) eignen.

Bei der ***statischen Methode*** wird in einem evakuierten Gefäß der sich über der kristallisierten Phase einstellende Gleichgewichtsdruck unmittelbar mit einem empfindlichen Manometer gemessen.

Langmuir bestimmte den Dampfdruck aus der Verdampfungsgeschwindigkeit im Vakuum, wobei er annimmt, daß nach Erreichen des Gleichgewichtsdruckes in der Zeiteinheit ebenso viele Moleküle bzw. Atome sich kondensieren wie verdampfen. Bezeichnet man mit w die mittlere Geschwindigkeit der Atome bzw. Moleküle und trifft die Gesamtmasse $\dot{m}$ pro Sekunde auf 1 cm² auf, so gilt

$$\dot{m} = \frac{1}{4}\,w\cdot\varrho,$$

wenn $\varrho = \frac{p\cdot M}{R\cdot T}$ (M das Molekulargewicht) die Dampfdichte ist. Mit $p = \frac{\pi}{8}\,\varrho\,w^2$ findet man schließlich

$$\dot{m} = \sqrt{\frac{M}{2\pi\,R\,T}}\cdot p \qquad (4/22)$$

als Zusammenhang zwischen auftreffender Masse $\dot{m}$ und Dampfdruck p. Bei den an *Wolfram*-Drähten ausgeführten Versuchen wurde $\dot{m}$ aus der Gewichtsver-

minderung und Zunahme des elektrischen Widerstandes bestimmt, wobei der Metalldampf an einer gekühlten Fläche kondensiert wird.

DOUGLAS (*224*) hat den Dampfdruck von *Calcium* im Temperaturbereich zwischen 800 und 920° K mit Hilfe der Ausströmmethode nach KNUDSEN gemessen. Das Metall wurde in einem besonders konstruierten Nickel-Schmelztiegel erhitzt und der sich bildende, aus einer schlitzförmigen Öffnung ausströmende Dampf auf einem Deckgläschen kondensiert.

Ähnliche Untersuchungen wurden von TOMLIN (*930*) mit *radioaktivem Calcium* durchgeführt, so daß die Analyse der kondensierten Ablagerungen auf radiochemischem Wege erfolgen konnte.

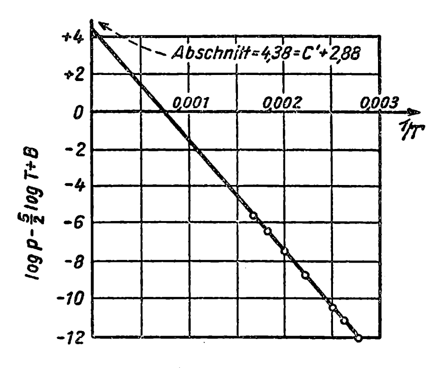


Abb. 199 Sublimationswärme von Cadmium

WESSEL (*975*) bestimmte Dampfdruck und Kondensationskoeffizienten von *Eisen*, *Cadmium* und *Silber* in einem Versuchsgefäß aus Quarzglas oder Aluminiumoxyd, wobei ein Kondensationskoeffizient von praktisch Eins gefunden wurde.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit und der Sublimationswärme schwer flüchtiger Substanzen wird von SIMPSON und THORN (*864*) beschrieben. Das Material wird im Vakuum erhitzt und auf einem Quarzträger niedergeschlagen. Die Schichtdicke wird aus Absorptionsmessungen mit Hilfe eines optischen Pyrometers (s. § 1.53) ermittelt, wobei die verdampfende Substanz als Strahlungsquelle dient. Sobald die Reflexion der Schichten konstante Werte erreicht hat, wird die reziproke, scheinbare Temperatur des leuchtenden Körpers eine lineare Funktion der Zeit. Aus der Neigung dieser Kurven und ihrer Temperaturabhängigkeit läßt sich die Verdampfungs- oder Sublimationswärme berechnen. Im Falle des *Graphits* ließen sich noch Niederschläge von 0,1 $\mu g/cm^2$ nachweisen, die 3 bis 4 Atomlagen entsprechen. Bei Schichtdicken von $3,6 \cdot 10^{-6}$ cm, d. h. 250 Atomschichten, wurde die Reflexion konstant.

4.33 *Ergebnisse*

In Abb. 199 sind die an *Cadmium* gefundenen Meßergebnisse von EGERTON und RALEIGH bzw. LANGE und SIMON nach Gleichung (4/21 a) graphisch auf-

getragen und daraus die Sublimationswärme $L_0 = 26740$ cal/Mol und $C' = 1{,}50$ berechnet worden.

In Tabelle 68 sind für einige Metalle und feste Gase die Sublimationswärmen zusammengestellt.

Tabelle 68 Sublimationswärmen von anorganischen Stoffen

Substanz	Temp. (°K)	Subl.-Wärme (kcal/Mol)
Aluminium	293	67,50
Antimon	293	54,18
Argon	87,3	1,59
Barium	913	40,9
Blei	293	46,40
Cadmium	293	26,76
Caesium	293	18,64
Chrom	293	89,25
Deuterium	18,48	0,356
α-Eisen	293	95,81
Gold	293	90,5
Kalium	293	21,53
Kohlenstoff	293	238,3
Graphit	293	199,05
Kupfer	293	81,53
Krypton	—	2,54
Lithium	293	33,94
Magnesium	293	36,14
Neon	0	0,447
α-Nickel	293	98,28
Platin	293	124,36
α-Sauerstoff	0	2,08
Silber	293	69,14
α-Stickstoff	0	1,652
Wolfram	293	202,66
Xenon	—	3,85
Zink	293	31,19

4.4 Polymorphe Umwandlungen (*1009*)

Es wurde bereits in § 4.11 darauf hingewiesen, daß sich die thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen nicht nur auf die drei Aggregatzustände – fest, flüssig, gasförmig – beziehen, sondern auch für verschiedene Modifikationen desselben Aggregatzustandes gelten. Ein Beispiel ist in Abb. 186 dargestellt, die das Phasendiagramm der zahlreichen Eismodifikationen wiedergibt, welche sich hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und ihrer physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Diese Tatsache erlaubt es, die Umwandlungspunkte festzustellen, wobei zweckmäßig Eigenschaften beobachtet werden, die sich sprunghaft ändern.

4.41 *Heteromorphe Umwandlungen*

Im kristallisierten Festkörper ist bekanntlich der Gittertypus der stabilste, der die geringste Gitterenergie besitzt. Bei höheren Temperaturen ist die Stabilität nicht mehr durch die innere Energie U, sondern durch das Minimum der freien Energie $F = U - TS$ gegeben. Bezeichnen wir die Differenz der inneren Energie zwischen zwei allotropen Modifikationen 1 und 2 mit $\Delta U = U_1 - U_2$, die der Entropie mit $\Delta S = S_1 - S_2$, dann gilt

$$F_1 - F_2 = \Delta F = \Delta U - T\Delta S. \qquad (4/23)$$

Die Differenz ΔF ist eine Funktion der Temperatur; der Umwandlungspunkt liegt bei der Temperatur T, für die $\Delta F = 0$ ist. Die Umwandlungswärme L_u ist praktisch immer ΔU, weil die bei der Umwandlung geleistete äußere Arbeit $p\,dV$ meist verschwindend klein ist. Da $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, folgt für die Wärmetönung

$$L_u = \Delta U = \Delta F - T\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}. \qquad (4/24)$$

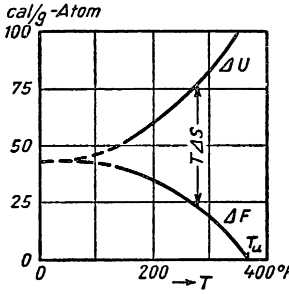


Abb. 200 Umwandlung von Schwefel

In Abb. 200 sind die Umwandlung des monoklinen bzw. rhombischen *Schwefels* und die Umwandlungswärme $\Delta F + T\Delta S$ dargestellt. Nach dem NERNSTschen Wärmetheorem muß am absoluten Nullpunkt die Entropiedifferenz ΔS_0 gegen Null gehen.

Die Umwandlungswärme L_u kann in vielen Fällen mit Hilfe kalorimetrischer Methoden bestimmt werden; ferner besteht die Möglichkeit, diese aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung (4/15a) zu berechnen, wenn man die Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur $\frac{dp}{dT}$ und die Volumenänderung ΔV während der Umwandlung kennt. Dann gilt

$$L_u = T\frac{dp}{dT}\Delta V. \qquad (4/25)$$

Der Umwandlungspunkt läßt sich am genauesten durch *dilatometrische* Methoden bestimmen. Zu beiden Seiten der Umwandlungstemperatur müssen die Volumenänderungen verschiedenes Vorzeichen besitzen. Auch andere Eigenschaften, wie z. B. die Dielektrizitätskonstante, ändern sich unstetig am Umwandlungspunkt. In vielen Fällen erfolgt die Umwandlung mit zeitlicher Verzögerung, wie z. B. beim *Zinn*, dessen *graue* Modifikation (kubisch; Dichte 5,76) sich oberhalb von 13,2°C in das *weiße* Zinn (tetragonal; Dichte 7,28) umwandelt.

4.42 *Homomorphe Umwandlung*

Die homomorphen Umwandlungen unterscheiden sich von den zuerst genannten dadurch, daß die äußere Form der Kristalle erhalten bleibt und daher keine scharfe Übergangstemperatur zu beobachten ist. Diese Art der Umwand-

lung wird am einfachsten durch Messungen der spezifischen Wärme festgestellt, die eine Anomalie zeigt. Auf weitere Beispiele homomorpher Umwandlungen wird bei der Behandlung der Mehrkomponentensysteme (§ 7) und des flüssigen Heliums (§ 6) hingewiesen werden.

4.43 *Ergebnisse*

In Tabelle 69 sind Umwandlungspunkte und Umwandlungswärmen für einige Elemente angegeben.

Tabelle 69 Umwandlungspunkte und Umwandlungswärmen

Element	Art der Umwandlung	T_u (°C)	L_u (cal/Mol)
Arsen	amorph → rhomboedrisch	270	3300
Barium	$\alpha \rightarrow \beta$	375	140
Cadmium	regulär → hexagonal	450	—
Eisen	$\alpha \rightarrow \beta$ (magn. Umwandl.)	760	268
	$\beta \rightarrow \gamma$ (krz → kfz)	906	177
	$\gamma \rightarrow \delta$ (kfz → krz)	1401	112
Kohlenstoff	amorph → β-Graphit	20	13600
	Diamant → α-Graphit	25	454
Nickel	Curie-Punkt	359	—
Sauerstoff	III → II	−249,4	21,4
	II → I	−229,3	176
Schwefel	amorph → rhombisch	—	420
	rhombisch → monoklin	95,5	86
Stickstoff	$\alpha \rightarrow \beta$ (kub. → hexagonal)	−237,5	54,7
Zinn	grau → weiß	13,2	1130
	tetragonal → rhombisch	161	2,4

4.5 Verdampfung, verflüssigte Gase

4.51 *Zustandsgleichung realer Gase* (*736*)

In § 4.12 ist bereits darauf hingewiesen worden, daß im vollständigen Phasendiagramm einer Flüssigkeit das Volumen bei gegebenem Druck und konstanter Temperatur zwischen zwei Grenzwerten liegt, durch die eine Gleichgewichtsfläche beschrieben wird, wenn die Parameter p und damit T variieren (Abb. 187). Verfolgt man an Hand der Abb. 201 im p-V-Diagramm bei konstantem Druck den Zustand des Systems, so muß zunächst, ausgehend von der Flüssigkeit des Zustandes V_1, T_1, diese auf die Temperatur T_2 erwärmt werden, wobei eine geringe Volumenausdehnung auf V_2' erfolgt. Entspricht die Temperatur T_2 dem Gleichgewichtsdampfdruck p, so bleibt bei weiterer Wärmezufuhr die Temperatur konstant, während die Flüssigkeit verdampft und das Volumen des Flüssigkeits-Dampf-Gemisches bis zum Wert V_2'' anwächst, bis sämtliche Flüssigkeit verdampft ist. Eine weitere Volumenzunahme auf den Wert V_3 ist nur bei

gleichzeitiger Temperatursteigerung auf T_3 möglich. Wiederholt man diesen Versuch bei einem höheren Gleichgewichtsdruck, so beginnt der Verdampfungsvorgang erst bei höherer Temperatur entsprechend der Dampfdruckkurve $Tr-K$ in Abb. 185. Mit wachsendem Druck nimmt die Volumenvergrößerung $V''-V'$ ab, bis diese schließlich im *kritischen* Punkt K Null wird, d. h. die Flüssigkeit unmittelbar in Dampf desselben spezifischen Volumens übergeht.

Dem kritischen Punkt K sind kritischer Druck p_k, kritisches spezifisches Volumen V_k und die kritische Temperatur T_k zugeordnet, oberhalb der das Sättigungsgebiet überhaupt nicht erreicht werden kann. Diese drei kritischen Größen sind Stoffwerte und charakterisieren das Phasenschaubild einer Flüssigkeit (s. Tabelle 70).

Die Isothermen des p-V-Diagramms weisen beim Überschreiten der Grenzkurve einen scharfen Knick auf, der im Fall der kritischen Isothermen in einen

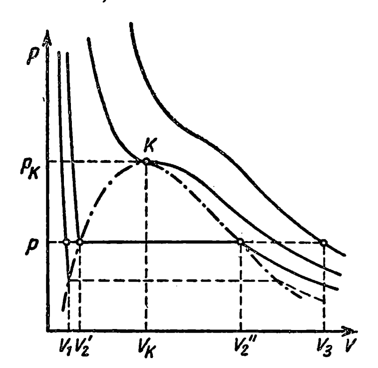


Abb. 201 p-V-Diagramm eines realen Gases

Wendepunkt mit horizontaler Tangente übergeht. Für überkritische Temperaturen nimmt das Produkt $p \cdot V$ zuerst ab, erreicht ein Minimum und nimmt dann langsam wieder zu. Die geometrischen Orte aller Punkte V'' bilden die rechte Grenzkurve, deren Zustandspunkte *trocken gesättigtem Dampf* entsprechen. Verbindet man alle Punkte V', erhält man die linke Grenzkurve, die dem *Siedezustand* der Flüssigkeit entspricht. Von der rechten und linken Grenzkurve wird das *Sättigungsgebiet* des p-V-Diagrammes eingeschlossen, innerhalb dessen die zwei Phasen – flüssig und dampfförmig – koexistieren. Geht man von einem großen spezifischen Volumen einer Gasmasse aus und komprimiert diese bei konstanter Temperatur $T < T_k$, so tritt an der rechten Grenzkurve der erste Flüssigkeitsnebel auf, der sich immer mehr verdichtet, bis beim Erreichen der linken Grenzkurve das gesamte Volumen verflüssigt ist und zu weiterer Volumenverminderung sehr hohe Drücke aufzuwenden sind. Jenseits der rechten Grenzkurve betritt man das Gebiet der *überhitzten Dämpfe* (realer Gase), die der Gleichung des idealen Gases um so genauer gehorchen, je geringer der Druck und je höher die Temperatur ist. Jenseits der linken Grenzkurve liegt das Gebiet der nichtsiedenden Flüssigkeit und der festen Phase.

Für eine höhere als die kritische Temperatur ist eine Verflüssigung, d. h. der Übergang in eine tropfbare Flüssigkeit, nicht möglich. Um überhitzten Dampf

(reales Gas) bei konstantem Druck $p < p_k$ in eine Flüssigkeit zu überführen, muß dieser zunächst soweit abgekühlt werden, bis die rechte Grenzkurve erreicht wird. Nunmehr ist bei konstanter Verflüssigungstemperatur latente Kondensationswärme abzuführen, bis an der linken Grenzkurve die gesamte Gasmenge verflüssigt ist. Eine Verflüssigung ist also auch bei höherem als kritischem Druck unmöglich.

Die Kenntnis des Phasengleichgewichts von Flüssigkeit und Dampf ist nicht nur für technische Anwendungen (Kraftmaschinen) von weittragender Bedeutung, sondern stellt in der Physik und Technik der Gasverflüssigung eine unerläßliche Voraussetzung dar. Wie aus Tabelle 70 hervorgeht, reichen die normalen Siedepunkte verflüssigter Gase im Fall von Wasserstoff und Helium bis knapp oberhalb des absoluten Temperaturnullpunktes und ermöglichen überhaupt erst physikalische Untersuchungen in diesem Temperaturbereich. In § 6 werden eingehend die Methoden der Gasverflüssigung besprochen.

Tabelle 70 Kritische Größen und normaler Siedepunkt von Gasen

Gas	chem. Zeichen	p_k (at)	T_k (°K)	v_k (cm³/g)	T_s	$\frac{T_k}{T_s}$
Helium	He	2,33	5,20	14,49	4,216	1,243
Wasserstoff	H_2	13,22	33,4	32,26	20,37	1,632
Deuterium	D_2	17,0	38,4	—	23,64	1,624
Neon	Ne	27,8	44,5	2,066	27,1	1,641
Stickstoff	N_2	34,65	126,3	3,215	77,4	1,630
Sauerstoff	O_2	51,34	154,4	2,326	90,2	1,711
Luft		38,43	132,6	2,93	80,2	1,652
Argon	A	49,58	150,8	1,883	87,3	1,728
Krypton	Kr	55,99	209,4	1,100	120,0	1,745
Xenon	X	60,12	289,8	0,870	164,4	1,763
Kohlendioxyd	CO_2	75,0	304,2	2,156	194,7	1,562
Methan	CH_4	47,21	190,7	6,173	156,5	1,218
Ammoniak	NH_3	115,18	405,6	4,255	239,8	1,692
Methylchlorid	CH_3Cl	68,07	416,3	2,703	249,2	1,671
Freon 11	$CFCl_3$	44,6	471	1,805	297	1,581
Freon 12	CF_2Cl_2	40,91	385	1,802	303	1,581
Freon 13	CF_3Cl	39,36	302	1,721	191,7	1,575
Wasser	H_2O	225,5	647	3,18	373,2	1,735

Wie in § 1.22 festgestellt wurde, sind die Abweichungen realer Gase vom Idealverhalten im Überhitzungsgebiet für die Korrekturen der Gasthermometer verantwortlich. Für beide Anwendungen ist die Aufstellung einer Zustandsgleichung des realen Gases erforderlich.

4.511 Zustandsgleichung nach VAN DER WAALS (*712*)

Die von VAN DER WAALS im Jahre 1899 aufgestellte Zustandsgleichung realer Gase berichtigt das ideale Gasgesetz in zwei Punkten: 1. werden die zwischen den Gasmolekülen wirkenden Attraktionskräfte berücksichtigt, und 2. wird das endliche Volumen der Gasmoleküle in Rechnung gesetzt. Die erste

Korrektur führt zum Begriff des Binnen- und Kohäsionsdruckes $a\left(\frac{n}{V}\right)^2$, die zweite zu einem von den Molekülen eingenommenen Volumen nb, wobei n die Anzahl Mole und a bzw. b Stoffkonstanten sind. Damit lautet die VAN DER WAALS-Gleichung

$$\left[p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V - nb) = nRT. \qquad (4/26)$$

Aus dieser Beziehung geht hervor, daß die Isothermen im p-V-Diagramm (Abb. 202) Kurven vierter Ordnung werden, unterhalb einer bestimmten Temperatur ein Maximum und Minimum aufweisen und für konstanten Druck drei verschiedene Volumina V_1, V_2 und V_3 ergeben. Andererseits ergibt der Vergleich

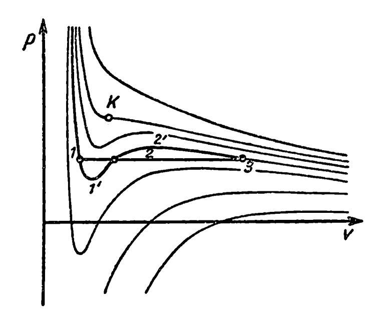


Abb. 202 VAN DER WAALS-Gleichung

mit dem experimentellen Verlauf der Isothermen im Sättigungsgebiet (s. Abb. 201), daß der Gleichgewichtszustand der beiden Phasen nur für die Zustände V_1 und V_3 stabil ist, da der zum Volumen V_2 gehörige Zustand eine höhere freie Energie besitzt als die beiden anderen Zustände. Um zu entscheiden, ob die in Abb. 202 eingezeichnete Isobare tatsächlich dem Gleichgewichtsdruck entspricht, betrachtet man einen Kreisprozeß, in dem die Flüssigkeit längs der Gleichgewichtsgeraden *1–3* verdampft und längs der VAN DER WAALS-Isothermen *1 1'2 2'3* kondensiert wird. Da die Temperatur während dieses Prozesses konstant bleibt und außerdem keine Arbeit geleistet werden kann, müssen die schraffierten Flächenstücke *11'2* und *22'3* einander gleich sein. Der zugehörige Sättigungsdruck p_s errechnet sich aus der Beziehung

$$p_s(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV.$$

Auf diese Weise liefert die VAN DER WAALS-Gleichung tatsächlich horizontale Gerade, längs denen Druck und Temperatur innerhalb des Zweiphasengebietes konstant sind.

Mit zunehmendem Druck rücken die Grenzvolumina V_1 und V_3 immer mehr zusammen, bis sie im *kritischen Punkt K* schließlich zusammenfallen und die Maxima und Minima der Isothermen verschwinden. Aus der Bedingung, daß

im Punkt K die erste und zweite Ableitung des Druckes p nach V verschwindet, findet man aus Gleichung (4/26)

$$p_k = \frac{n R T_k}{V_k - n b} - \frac{n a^2}{V_k^2}, \tag{4/27}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 = -\frac{n R T_k}{(V_k - n b)^2} + \frac{2 n a^2}{V_k^3}; \quad \frac{n R T_k}{(V_k - n b)^2} = \frac{2 n a^2}{V_k^3}, \tag{4/28}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_T = 0 = \frac{2 n R T_k}{(V_k - n b)^3} - \frac{6 n a^2}{V_k^4}; \quad \frac{2 n R T_k}{(V_k - n b)^3} = \frac{6 n a^2}{V_k^4}. \tag{4/29}$$

Durch Auflösen der Gleichungen (4/27) bis (4/29) nach den kritischen Größen und Einsetzen findet man schließlich

$$p_k = \frac{a}{27 b^2}; \quad V_k = 3 n b; \quad R T_k = \frac{8 a}{27 b}. \tag{4/30}$$

Die charakteristischen Stoffwerte a und b ergeben sich aus der ersten und dritten Beziehung von (4/30) zu

$$a = \frac{27 (R T_k)^2}{64 p_k}; \quad b = \frac{R T_k}{8 p_k}. \tag{4/31}$$

Damit erhält man das kritische Volumen

$$V_k = 3 n b = \frac{3 n R T_k}{8 p_k}. \tag{4/32}$$

Betrachtet man ein Mol, so findet man für $\frac{R T_k}{p_k V_k}$ den Wert $\frac{8}{3} = 2{,}67$. Wie ein Vergleich mit Tabelle 71 zeigt, sind die tatsächlich beobachteten Werte größer als die nach der VAN DER WAALS-Gleichung berechneten.

Tabelle 71 $\frac{R T_k}{p_k V_k}$ *von Gasen*

Substanz	$\frac{R T_k}{p_k V_k}$
Wasser	4,46
Kohlendioxyd	3,48
Sauerstoff	3,42
Argon	3,43
Stickstoff	3,42
Neon	3,10
Wasserstoff	3,23
Deuterium	3,21
Helium	3,13

Benutzt man die kritischen Werte von Gleichung (4/30), so kann man die VAN DER WAALS-Gleichung (4/26) in der Form

$$\left[\frac{p}{p_k} + \frac{3}{(V/V_k)^2}\right]\left[\frac{V}{V_k} - \frac{1}{3}\right] = \frac{8}{3}\,\frac{T}{T_k} \tag{4/33}$$

bringen. In dieser Beziehung treten nur die Quotienten $\frac{p}{p_k}$, $\frac{V}{V_k}$ und $\frac{T}{T_k}$ auf; stimmen diese bei zwei verschiedenen Gasen überein, so gilt für beide diese *reduzierte Gasgleichung*; man spricht von dem *Gesetz der korrespondierenden Zustände.*

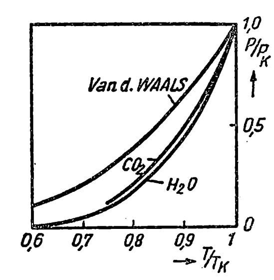


Abb. 203 Dampfdruckkurven

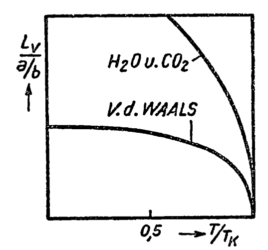


Abb. 204 Verdampfungswärme nach VAN DER WAALS

Um mit Hilfe der VAN DER WAALS-Gleichung das Phasengleichgewicht zu finden, geht man von der freien Energie eines isothermen Vorganges aus

$$F = -nRT\ln(V - nb) - \frac{n^2 a}{V} + F(T), \tag{4/34}$$

wobei $F(T)$ eine Temperaturfunktion ist, die nicht näher interessiert. Die freie GIBBSsche Energie $G = A + pV$ ergibt sich dann aus Gleichung (4/34) und (4/27) zu

$$G = \frac{nRTV}{V - nb} - \frac{2n^2 a}{V} - nRT\ln(V - nb) + G(T) \tag{4/35}$$

als Funktion von V und T. Berechnet man G für verschiedene Drücke, erhält man daraus leicht die Dampfdruckkurve (Abb. 203) und kann wegen $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ aus der Neigung der G-Kurven das spezifische Volumen V_f bzw. V_g der Flüssigkeit bzw. des Dampfes an den Grenzkurven entnehmen.

Die latente Verdampfungswärme L_v ergibt sich aus der Enthalpiedifferenz in den beiden Phasen, d.h.

$$L_v = I_g - I_f = U_g - U_f + p(V_g - V_f). \tag{4/36}$$

Für ein VAN DER WAALS-Gas ergibt sich daraus die Beziehung

$$L_v = -an^2\left(\frac{1}{V_g} - \frac{1}{V_f}\right) + p(V_g - V_f). \tag{4/37}$$

Drückt man Gleichung (4/37) durch die dimensionslosen Größen der reduzierten Gasgleichung (4/33) aus, so findet man den Ausdruck

$$\frac{L_v}{\dfrac{na}{b}} = -\frac{1}{3}\left(\frac{1}{\dfrac{V_g}{V_k}} - \frac{1}{\dfrac{V_f}{V_k}}\right) + \frac{1}{9}\cdot\frac{p}{p_k}\left(\frac{V_g}{V_k} - \frac{V_f}{V_k}\right), \tag{4/38}$$

aus dem hervorgeht, daß die Verdampfungswärme nur vom Verhältnis $\frac{a}{b}$ abhängen sollte. Aus Abb. 204 ist zu entnehmen, daß die Druckabhängigkeit der Verdampfungswärme zwar qualitativ durch die VAN DER WAALS-Gleichung wiedergegeben wird, mit den tatsächlichen Werten jedoch ebensowenig übereinstimmt, wie die Dampfdruckkurven in Abb. 203. Innerhalb und in der Nähe des Sättigungsgebietes ist also die VAN DER WAALS-Gleichung nicht geeignet, quantitative Aussagen über das wirkliche Verhalten eines Gases zu liefern.

4.512 Zustandsgleichung nach KAMERLINGH ONNES (*512*)

Eine Zustandsgleichung, die auch in der Nähe des Sättigungsgebietes befriedigende Werte zu liefern vermag, ist mit einfachen mathematischen Mitteln und auf der Grundlage molekular-kinetischer Überlegungen bisher nicht gefunden worden. KAMERLINGH ONNES hat 1901 unter bewußtem Verzicht auf Anschaulichkeit folgende empirische Zustandsgleichung vorgeschlagen:

$$pV = A\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^4} + \frac{E}{V^6} + \frac{F}{V^8}\right), \tag{4/39}$$

wobei $A = RT$ sein muß und die temperaturabhängigen Beiwerte B, C, D usw. die *Virialkoeffizienten* sind (s. § 2.41). Setzt man $\frac{RT_k}{p_kV_k} = \sigma$, kann man Gleichung (4/39) auch in reduzierter Form schreiben

$$\pi \cdot \varphi = \sigma\tau\left(1 + \mathfrak{B}\frac{\sigma}{\varphi} + \mathfrak{C}\frac{\sigma^2}{\varphi^2} + \mathfrak{D}\frac{\sigma^4}{\varphi^4} + \cdots\right), \tag{4/40}$$

worin $\pi = \frac{p}{p_k}$, $\varphi = \frac{V}{V_k}$, $\tau = \frac{T}{T_k}$ und $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$ usf. die reduzierten Virialkoeffizienten

$$\mathfrak{B} = p_k\cdot\frac{B}{RT_k}, \quad \mathfrak{C} = C\cdot\frac{p_k^2}{RT_k^2},$$

usw. sind. Die reduzierten Koeffizienten werden nach Potenzen von $\frac{1}{\tau}$ entwickelt:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{B} &= \mathfrak{b}_1 + \frac{\mathfrak{b}_2}{\tau} + \frac{\mathfrak{b}_3}{\tau^2} + \frac{\mathfrak{b}_4}{\tau^4} + \frac{\mathfrak{b}_5}{\tau^6}, \\ \mathfrak{C} &= \mathfrak{c}_1 + \frac{\mathfrak{c}_2}{\tau} + \frac{\mathfrak{c}_3}{\tau^2} + \frac{\mathfrak{c}_4}{\tau^4} + \frac{\mathfrak{c}_5}{\tau^6}, \end{aligned}\right\} \tag{4/41}$$

womit die ursprüngliche Gleichung (4/39) 25 empirische Koeffizienten erhält, die für jeden Stoff aus den experimentell gefundenen Daten bestimmt werden können.

4.513 Das Quantenverhalten komprimierter Gase

In der Zustandsgleichung von KAMERLINGH ONNES (4/39) sind die Virialkoeffizienten B, C usw. Funktionen der intermolekularen Felder und der Temperatur, die mit Hilfe der statistischen Theorie abgeleitet werden können. Dabei wird von der freien Energie $F = U - TS$ ausgegangen, deren Differential

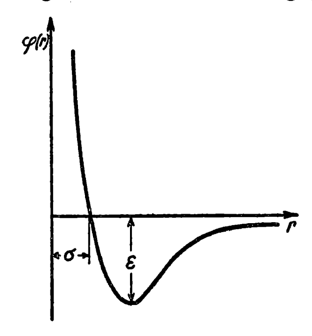


Abb. 205 LENNARD-JONES-Potential

nach dem Volumen V für isotherme Zustandsänderungen den Druck $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ ergibt. Die freie Energie selbst erhält man bekanntlich aus der Beziehung

$$F = -kT \ln Z, \tag{4/42}$$

worin Z die *Zustandssumme* ist, die sich für ein aus N Molekülen bestehendes Gas aus

$$Z = \left(\frac{e}{N h^3}\right)^N \int \cdots \int e^{-\frac{H(pq)}{kT}} \, dp \, dq \tag{4/43}$$

berechnet. Darin bedeutet h die PLANCK-Konstante, $H(pq)$ die HAMILTON-Funktion für die Koordinaten p (Impuls) und q (Raum), die sich aus der kinetischen, rotatorischen, oszillatorischen und potentiellen Energie zusammensetzt. Für den letzten Anteil kann das LENNARD-JONES-Potential der gegen-

seitigen Wechselwirkung der Gasmoleküle eingesetzt werden, dessen Verlauf in Abb. 205 schematisch dargestellt ist. Es setzt sich aus einem Anziehungs- und einem Abstoßungsterm zusammen und kann durch die Beziehung

$$\varphi(r) = 4\,\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (4/44)$$

dargestellt werden, wenn ε die Potentialtopftiefe und σ der Abstand ist, für den $\varphi(r)$ Null ist.

Benutzt man Gleichung (4/44) und berechnet aus Gleichung (4/42) die freie Energie, so findet man durch Vergleich mit Gleichung (4/39) den zweiten Virialkoeffizienten B zu

$$B = N_0\, 2\pi \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}}\right) r^2\, dr,$$

wenn mit N_0 die AVOGADROsche Zahl bezeichnet wird.

DE BOER und LUNBECK (*90*) haben ein neues Gesetz der korrespondierenden Zustände abgeleitet, aus dem sich der zweite Virialkoeffizient von *Helium*, *Wasserstoff* und *Deuterium* bei sehr tiefen Temperaturen berechnen läßt. Das quantenphysikalische Verhalten der Gasmoleküle von der Masse m wird durch Einführen eines neuen Parameters

$$\Lambda^* = \frac{h}{\sigma\sqrt{m \cdot \varepsilon}} \qquad (4/45)$$

berücksichtigt, dessen Werte zusammen mit den reduzierten Parametern P^* und T^* für den kritischen Punkt in Tabelle 72 enthalten sind. Die neue Zustandsgleichung besitzt die Form

$$P^* = f(V^*, T^*, \Lambda^*), \qquad (4/46)$$

worin

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\varepsilon}, \quad V^* = \frac{V}{N\sigma^3} \quad \text{und} \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \qquad (4/47)$$

ist.

Tabelle 72 Charakteristische Konstanten des LENNARD-JONES-Potentials und reduzierte Parameter für einige Gase

Gas	$\varepsilon \cdot 10^{16}$ (erg)	$\sigma \cdot 10^{8}$ (cm)	P_k^*	T_k^*	Λ^*
Xe	318	3,92	0,122	1,26	0,064
Kr	230	3,65	0,177	1,26	0,102
A	165	3,41	0,116	1,25	0,187
N_2	132,4	3,72	0,132	1,30	0,225
Ne	48,82	2,74	0,114	1,26	0,591
H_2	50,75	2,92	0,063	0,90	1,73
He^4	14,03	2,56	0,027	0,51	2,64
He^3	14,03	2,56	0,013	0,32	3,05

In Abb. 206 sind die Werte des kritischen Druckes P_k^* aus Tabelle 72 über dem Quantenparameter Λ^* aufgetragen. Im Jahre 1948 konnte DE BOER durch Extrapolieren der eingetragenen Geraden auf das Helium-3-Isotop dessen kritischen Druck berechnen, der später von SYDORIAK, GRILLY und HAMMEL (*912*) experimentell bestätigt werden konnte. In ähnlicher Weise gelang es, die Dampfdruckkurve für das seltene Heliumisotop theoretisch vorauszuberechnen.

DAVID und HAMANN (*200*) haben das Quantenverhalten von *Wasserstoff* und *Deuterium* bei 64 und 78° K bei Drücken zwischen 150 und 1250 at experi-

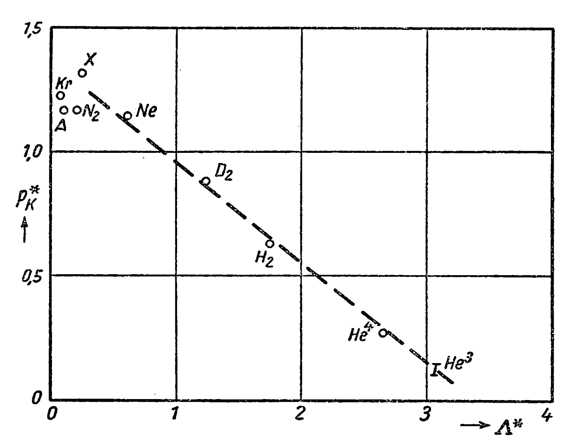


Abb. 206 Reduzierter kritischer Druck P_K^* und Quantenparameter Λ^*

mentell untersucht und übereinstimmend mit der Theorie nach LENNARD-JONES gefunden. DUGDALE und MCDONALD (*225*) haben den Einfluß der Nullpunktsenergie bei sehr tiefen Temperaturen studiert und das Gesetz der korrespondierenden Zustände für Edelgase, Wasserstoff und Deuterium bestätigt gefunden.

4.52 *Temperatur-Entropie-Diagramm verflüssigter Gase*

In § 4.12 wurde ausgehend von der festen Phase die Entropie des Dampfes berechnet und durch Gleichung (4/7) dargestellt. Aus dem II. Hauptsatz läßt sich ableiten, daß für reversible Zustandsänderungen gelten muß:

bei konstantem Volumen
$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{4/48}$$

bei konstantem Druck
$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_p = T\left(\frac{\partial S}{dT}\right)_p \tag{4/49}$$

Ist der Verlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt, so berechnet sich der Entropieunterschied aus den Beziehungen

$$S - S_0 = \int \frac{C_v}{T}\, dT \quad \text{(isochor)} \tag{4/48a}$$

und

$$S - S_0 = \int \frac{C_p}{T} \, d\,T \quad \text{(isobar)}, \qquad (4/49\text{a})$$

wobei die Integrationskonstante S_0 frei wählbar ist. Im allgemeinen setzt man die Entropie der flüssigen Phase bei Normaldruck oder auch Tripelpunktsdruck Null. In Abb. 207 ist das T-S-Diagramm für *Kohlendioxyd* schematisiert dargestellt und eine typische Isobare a–f eingetragen. Durch die Grenzkurven wird das Zustandsschaubild in das Dampf-, Flüssigkeits- und Festkörpergebiet ähnlich wie in Abb. 185 eingeteilt. Geht man vom Zustandspunkt a aus und erwärmt die feste Phase bei konstantem Druck, so wird bei b die Schmelzkurve erreicht. Bei weiterer Wärmezufuhr wird bei konstanter Temperatur T_s die Entropie zunehmen, bis bei c alles verflüssigt ist. Der Isobarenverlauf c–d entspricht der Wärmezufuhr bis zur linken Grenzkurve, an der die Verdampfung

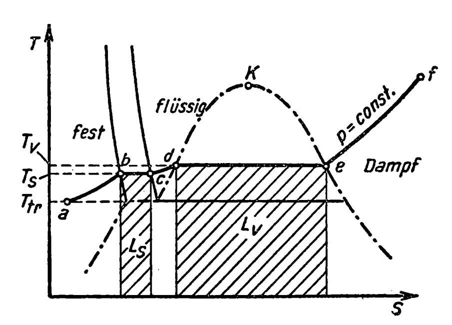


Abb. 207 T-S-Diagramm von Kohlendioxyd

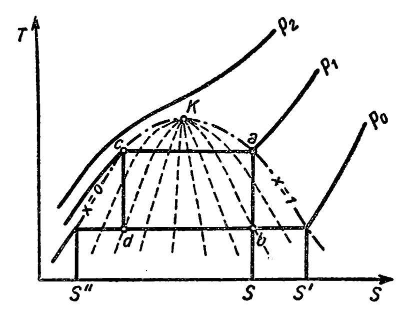


Abb. 208 T-S-Diagramm für nassen und überhitzten Dampf

bei konstanter Siedetemperatur T_v einsetzt. Während des Verdampfungsvorganges nimmt die Entropie bis S_e zu und ändert sich nach Überschreiten der rechten Grenzkurve entsprechend der Beziehung (4/49a) (Überhitzungsgebiet). Die Fläche unterhalb von b–c stellt die zur Temperatur T_s gehörige Schmelzwärme $L_s = T_s\,(S_c - S_b)$ dar, während die Verdampfungswärme $L_v = T_v\,(S_e - S_d)$ im T-S-Diagramm durch die Fläche unterhalb der Verdampfungslinie d–e gegeben ist. In ähnlicher Weise wird unterhalb der Tripelpunktstemperatur T_{tr} die Sublimationswärme dargestellt. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß mit steigender Siedetemperatur die Verdampfungswärme abnimmt, bis sie im kritischen Punkt K verschwindet.

In vielen Fällen, z. B. für die Behandlung von Verflüssigungsvorgängen, beschränkt man sich auf Drücke oberhalb des Normaldruckes und trägt in das T-S-Diagramm eine Schar von Isobaren ein (Abb. 208). Für einen Schnitt $S = \text{const}$ liefert der Zusammenhang zwischen Druck p und dazugehöriger Temperatur T die bekannte Dampfspannungskurve Tr–K in Abb. 185. Bei einer reversiblen adiabatischen ($d\,S = 0$) Entspannung vom Druck p_a auf der rechten Grenzkurve auf den Druck p_0 rückt der Endzustand b in das Zweiphasengebiet, wobei aus dem trocken gesättigten Dampf Naßdampf entsteht.

Bezeichnet man mit x den Dampfgehalt des Flüssigkeits-Dampf-Gemisches bezogen auf $x = 1$ auf der rechten Grenzkurve, so ergibt sich aus der Additivität der spezifischen Entropien

$$xS'' + (1 - x)\, S' = S, \tag{4/50}$$

wenn S' bzw. S'' die Entropie der Flüssigkeit bzw. des trocken gesättigten Dampfes an der linken bzw. rechten Grenzkurve bei der betreffenden Temperatur bedeutet und S dem Zustand b entspricht. Aus Gleichung (4/50) folgt unmittelbar

$$x = \frac{S - S',}{S' - S''}, \tag{4/51}$$

d.h., der Dampfgehalt x hängt linear mit der Entropie zusammen und ist zeichnerisch aus dem T-S-Diagramm zu entnehmen. Entspannt man Flüssigkeit vom Zustand c adiabatisch auf geringeren Druck, so entsteht nasser Dampf. Aus den in Abb. 208 eingetragenen Linien gleichen Dampfgehaltes kann unmittelbar auf den *Verflüssigungsgrad* geschlossen werden. In ähnlicher Weise läßt sich das spezifische Volumen v des Naßdampfes aus der Beziehung

$$v = \frac{v' \cdot x + (1 - x)\, v''}{v'' - v'}$$

berechnen, wenn v' bzw. v'' das spezifische Volumen des trocken gesättigten Dampfes bzw. der siedenden Flüssigkeit bedeuten.

Obwohl für die meisten wichtigen Gase T-S-Diagramme bis zu Drücken von 200 at vorliegen, sollen doch einige Hinweise für die Konstruktion dieses Zustandsschaubildes gegeben werden, um dieses für Gasgemische oder hohe Drücke entwerfen zu können. KEESOM und HOUTHOFF (*518*) haben für *Wasserstoff* und *Helium* derartige Diagramme konstruiert und die erforderlichen Größen zusammengestellt.

Den Verlauf der Grenzkurve findet man aus der spezifischen Wärme C_s der Flüssigkeit bzw. des gesättigten Dampfes, wobei gilt

$$S_1'' - S_0'' = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_s}{T}\, dT. \tag{4/52}$$

Die Integration ist wegen der Temperaturabhängigkeit von C_s graphisch durchzuführen. Den Entropieunterschied längs einer Isothermen innerhalb des Sättigungsgebietes findet man aus der Beziehung

$$S' - S'' = \frac{L_v}{T_v}, \tag{4/53}$$

wenn S' bzw. S'' die Entropie des gesättigten Dampfes bzw. der Flüssigkeit und L_v die Verdampfungswärme bedeuten.

Aus Dichtemessungen des gesättigten Dampfes sind die spezifischen Volumina der Punkte aus der Grenzlinie bekannt. Von diesen ausgehend kann aus

der spezifischen Wärme C_v des überhitzten Dampfes bei konstantem Volumen mit Hilfe der Gleichung

$$S_1 - S' = \int_{T'}^{T_1} \frac{C_v}{T} d T \tag{4/54}$$

der Verlauf der *Isochoren* ermittelt werden. Ist bereits eine Isochore v_1 bekannt, so findet man die Isochore v_2 mit Hilfe der Beziehung

$$S_{v_2} - S_{v_1} = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv\,. \tag{4/55}$$

Da nach dem II. Hauptsatz $dS = \frac{du}{T} + \frac{1}{T} p\, dv$ ist und

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

ergibt sich aus Gleichung (4/55) die Beziehung

$$S_{v_2} - S_{v_1} = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv\,. \tag{4/55a}$$

Berechnet man aus der Zustandsgleichung die Werte von $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, so gewinnt man durch graphische Integration die gesuchte Entropiedifferenz.

Der Verlauf der *Isobaren* wird in ähnlicher Weise aus Gleichung (4/54) gewonnen, wobei an Stelle von C_v die spezifische Wärme bei konstantem Druck C_p eingesetzt und integriert wird. Innerhalb des heterogenen Gebietes können sie aus der Dampfspannungskurve $p = f(T)$ eingetragen werden.

In vielen Fällen erweist es sich als zweckmäßig und für die Konstruktion des Diagrammes bequemer, die Entropie über log T aufzutragen, wobei sich für das *ideale Gas* Geraden an Stelle der logarithmischen Isobaren und Isochoren ergeben (s. § 4.623).

Um Verflüssigungsapparate aus dem T-S-Diagramm berechnen zu können, sind außerdem Linien konstanter *Enthalpie* (s. § 1.17) eingetragen, aus denen sich unmittelbar die Temperaturänderung bei einer Drosselentspannung entnehmen läßt. Einzelheiten siehe § 4.6.

4.53 *Dampfspannungskurve*

Bereits in § 1.25 ist auf die Möglichkeit hingewiesen worden, aus dem Sättigungsdruck einer Flüssigkeit die Temperatur zu ermitteln. Zur Messung der Dampfspannung wird umgekehrt mit Hilfe eines Quecksilbermanometers oder bei höheren Drücken mit einem genauen Federmanometer der Dampfdruck in

Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. In Tabelle 8 sind für einige kondensierte Gase die Sättigungsdrücke zusammengestellt.

HOPKE und SEARS (*430*) haben mit zwei verschiedenen Manometern den Dampfdruck einiger aromatischer Verbindungen unterhalb von 1 Torr bestimmt. Der Dampfdruck von *Sauerstoff* wurde von HOGE (*421*), der von *Argon* bis zum kritischen Punkt von CLARK, DIN, ROBB, MICHELS, WASSENAAR und ZWIETERING (*141*) experimentell bestimmt. Die Sättigungsdrücke von O_2, N_2, H_2, Ar, Kr, X, Ne und He zwischen Normaldruck und dem kritischen Druck wurden von CROMMELIN (*179*), von *Neon* und *Helium* durch VERSCHAFFELT (*948*) gemessen. Neuere Messungen über den Dampfdruck von *Wasserstoff*, *Deuterium* und Mischungen der beiden Gase stammen von HOGE und ARNOLD (*423*) und erstrecken sich über einen Temperaturbereich von 17 bis 35° K. WOOLEY, SCOTT und BRICKWEDDE (*997*) haben alle verfügbaren thermodynamischen und kalorischen Daten von *Ortho- und Para-Wasserstoff* in einem umfangreichen Tabellenwerk zusammengestellt. Innerhalb der Meßgenauigkeit lassen sich die Meßergebnisse durch Gleichungen der Form

$$\log p = A + \frac{B}{T} + C\,T$$

oder

$$\log p = a - \frac{b}{T} + c \cdot \log T + d\,T + e\,T^2 + f\,T^3$$

ausdrücken.

In Tabelle 73 sind die Konstanten der letzten Dampfdruckformel für einige Gase zusammengestellt.

Tabelle 73

Gas	a	b	c	$10^2 \cdot d$	$10^4 \cdot e$	$10^6 \cdot f$	Temperaturbereich (°C)	Druckeinheit
H_2	3,8015	56,605	—	-10,458	33,21	-32,19	14···33°K	at
N_2	7,5777	334,64	—	- 0,476	—	—	64···84	Torr
O_2	8,1173	419,31	—	- 0,648	—	—	70···91	Torr
NH_3	27,376	1914,957	- 8,4598	0,2393	0,02955	—	- 80··· + 70°C	at
SO_2	43,885	2378,72	-14,113	0,8332	—	—	- 60··· + 30	at
CH_4	4,601	472,47	1,75	- 0,9635	—	—	-182··· — 150	at

In Abb. 209 sind die Dampfdruckkurven von *Wasserstoff*, *Deuterium*, *Wasserstoff-Deuterium* und *Tritium* nach den Messungen von HOGE und ARNOLD (*423*) wiedergegeben. In Abb. 210 sind Dampfdruckkurven und kritische Punkte für einige technisch wichtige Gase dargestellt.

Auf die überragende Bedeutung der Dampfdruckmessungen von *Helium* für die Bestimmung sehr tiefer Temperaturen wurde bereits in § 1.62 hingewiesen. In Tabelle 25 sind die Sättigungsdrücke für Temperaturen zwischen 4,2 und 1,14° K angegeben.

ERICKSON (*251*) hat neuerdings den Dampfdruck von *Helium* zwischen 1 und 4,2° K bestimmt, wobei zur Druckmessung entweder ein Quecksilber- oder Ölmanometer benutzt wurde, das Druckdifferenzen von 0,05 mm abzulesen gestattete. Unterhalb des λ-Punktes bei 2,19° K (s. Abb. 195) wurde zur weiteren

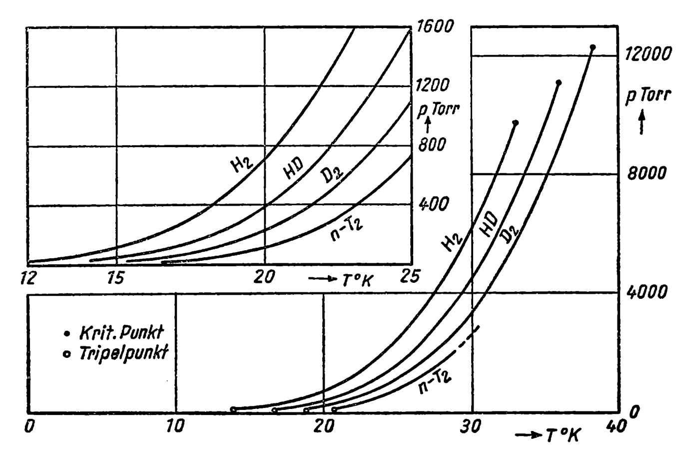


Abb. 209 Dampfdruckkurven von H_2, HD, D_2 und T_2

Abkühlung des abgepumpten Heliumbades eine paramagnetische Salzkugel von 12 mm Durchmesser benutzt, die adiabatisch entmagnetisiert wird. Infolge der außerordentlich guten Wärmeleitung des Helium II stellt sich sofort das Tem-

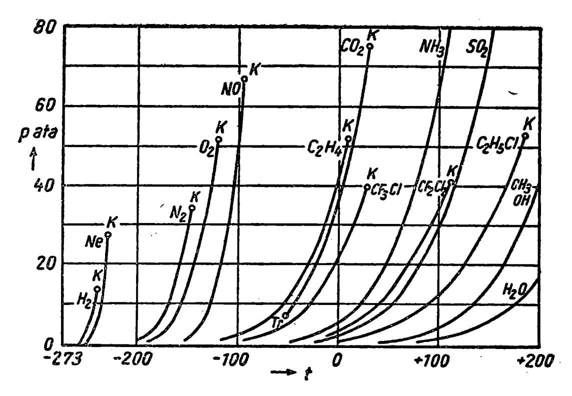


Abb. 210 Dampfdruckkurven einiger Gase

peraturgleichgewicht ein. Die Temperatur des Bades wurde aus der magnetischen Suszeptibilität der Salzprobe bestimmt, die innerhalb des in Frage kommenden Bereichs dem CURIE-WEISSschen Gesetz gehorcht. Von CLEMENT, LOGAN und GAFFNEY (*143*) wurde eine einfache empirische Gleichung angegeben, die im Bereich von 0,6 bis 5,2° K gültig ist und innerhalb von 0,002° mit der gültigen Dampfdruckskala von 1948 übereinstimmt. In ähnlicher Weise

wie oben haben AMBLER und HUDSON (*16*) zwischen 1,4 und 4,2° K mit Hilfe eines magnetischen Thermometers Vergleichsmessungen durchgeführt, die ausgezeichnet mit der Formel von CLEMENT und Mitarbeitern übereinstimmen. VAN DIJK und DURIEUX (*212*) haben die bisher durchgeführten Messungen kritisch diskutiert und eine Dampfdruckgleichung vorgeschlagen, die zwischen 0,9° und dem λ-Punkt die wahrscheinlichsten Werte wiedergibt. Der Dampfdruck von Helium am λ-Punkt wurde von LONG und MEYER (*608*) sehr sorgfältig bestimmt und zu 38,10 Torr gegenüber dem Leidener Wert von 38,3 Torr bestimmt.

Der Sättigungsdruck von He^3 wurde zuerst von SYDORIAK, GRILLY und HAMMEL (*912*), später von ABRAHAM, OSBORNE und WEINSTOCK (*2*, *709*) zwischen 0,23 und 2° K experimentell bestimmt. In Tabelle 74 sind die erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 74 Dampfdruck von He^3

T (°K)	p (Torr)	T (°K)	p (Torr)
0,5	0,149	1,2	19,93
0,6	0,515	1,4	38,33
0,7	1,322	1,6	65,50
0,8	2,80	1,8	102,94
0,9	5,18	2,0	152,04
1,0	8,68	3,195	760,0

4.54 *Messung der Verdampfungswärme*

Die latente Verdampfungswärme L_v einer Flüssigkeit, die nach Gleichung (4/36) der Enthalpiedifferenz der beiden Phasen entspricht, kann unmittelbar mit Hilfe kalorimetrischer Methoden oder auch unter Benutzung der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung (4/15a) aus der Dampfdruckkurve $\frac{dp}{dT}$, der Siedetemperatur T_s und der Differenz der spezifischen Volumina der Dampf- und flüssigen Phase $v' - v''$ bestimmt werden; es gilt

$$L_v = T_s\,(v' - v'')\,\frac{dp}{dT}. \qquad (4/15\text{b})$$

Für Temperaturen, die weit unterhalb der kritischen liegen, kann v'' gegen v' vernachlässigt und in guter Näherung aus der idealen Gasgleichung zu

$$v' = \frac{R\,T_s}{p}$$

berechnet werden. Damit ergibt sich aus Gleichung (4/15b)

$$L_v = \frac{R\,T_s^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}. \qquad (4/56)$$

Die Volumina v'' der siedenden Flüssigkeit und v' des trockenen Dampfes bezeichnet man als *orthobare* Volumina. Diese können als Funktionen des Druckes oder der Temperatur dargestellt werden, die sich bei Annäherung an den kritischen Punkt immer mehr nähern, wie in Abb. 211 für die *orthobaren Dichten* γ' bzw. γ'' von *Äthan* dargestellt ist. Nach der Regel von CAILLETET und MATHIAS (Gesetz der geraden Mittellinie) liegen die Mittelwerte der orthobaren

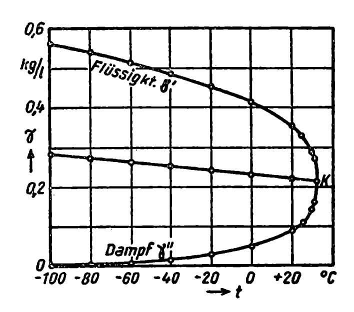


Abb. 211 Bestimmung der kritischen Dichte

Dichten $\frac{\gamma' + \gamma''}{2}$ auf einer schwach geneigten Geraden, die durch den kritischen Punkt geht und der Gleichung

$$\frac{\gamma' + \gamma''}{2\,\gamma_k} = 1 + \beta\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)$$

genügt, wobei γ_k die kritische Dichte ist. In Tabelle 75 sind für einige Gase die Werte von β angegeben.

Tabelle 75 (nach MATHIAS)

Gas	β	Gas	β
He	0,272	CO_2	0,858
H_2	0,422	N_2O	0,828
Ne	0,657	SO_2	1,053
Ar	0,745	CH_4	0,711
X	0,780	C_2H_2	0,853
O_2	0,793	C_2H_4	1,060
N_2	0,813	C_5H_{12}	0,933

Zur *direkten* Messung der Verdampfungswärme benutzt man zweckmäßig ein isothermes Kalorimeter (§ 3.25) und wendet das Kompensationsverfahren (§ 3.251) bei einem Metallkalorimeter an, das ebenfalls einer isothermen Messung entspricht. Die Flüssigkeit, deren Verdampfungswärme bestimmt werden soll, befindet sich in einem kleinen Siedegefäß und wird durch Abpumpen langsam verdampft. In einem Rohrkühler, der sich in der Kalorimeterflüssigkeit bzw. im Kalorimetergefäß befindet, wird der Dampf auf die Siedetemperatur

gebracht; die Dampfmenge (Masse m) wird bei bekannter Temperatur und Normaldruck volumetrisch bestimmt. Ist Q die dem Kalorimeter entzogene Wärmemenge, so berechnet sich die gesuchte Verdampfungswärme aus $L_v = \frac{Q}{m}$. Dieses Verfahren ist allerdings nur für kleine Sättigungsdrücke verwendbar. Von CALVET (*127*) wird ein Verdampfungs-Mikrokalorimeter beschrieben, das einen Wärmetauscher enthält, um Flüssigkeit und Dampf auf konstanter Temperatur zu halten.

Beim *Kondensationsverfahren* wird gesättigter Dampf von der Temperatur T_1 durch einen Rohrkühler geleitet, der sich in einem Kalorimeter niedrigerer Temperatur T_2 befindet. Kennt man die zugeführte Wärmemenge Q und die Kondensatmenge m, so wird

$$L_v = \frac{Q}{m} - \bar{c}\,(T_1 - T_2),$$

wobei der zweite Term ($\bar{c}$ mittlere spezifische Wärme der Flüssigkeit) der Differenz des Wärmeinhalts des Kondensats entspricht.

Das genaueste Meßverfahren wird in einem elektrischen Kalorimeter durchgeführt, bei dem die zu verdampfende Flüssigkeit in ein thermisch isoliertes Gefäß eingeschlossen ist und durch eine elektrische Heizung bei konstanter Temperatur eine meßbare Flüssigkeitsmenge m innerhalb der Meßzeit t verdampft wird. Ist die zugeführte konstante elektrische Heizenergie $U \cdot I$, so berechnet sich die Verdampfungswärme aus

$$L_v = \frac{U \cdot I \cdot t - K}{m}.$$

Die Wärmeverluste K, die durch unvollkommene Gleichgewichtseinstellung der Umgebungs- und Flüssigkeitstemperatur auftreten, lassen sich durch Variation der Verdampfungsgeschwindigkeit, d.h. der Heizleistung, eliminieren. Die verdampfte Flüssigkeitsmenge m wird entweder aus der Volumenabnahme im Siedegefäß oder aus der entwickelten Dampfmenge bestimmt.

CLUSIUS und KONNERTZ (*152*) haben nach dieser Methode die Verdampfungswärme von *Sauerstoff* oberhalb des Atmosphärendruckes bis zu 25 at gemessen. Die Konstanz der Siedetemperatur wurde bei geringeren Dampfdrücken aus der Dampfdruckkurve und oberhalb von etwa 2 at mit Hilfe geeichter Thermosäulen erreicht. Der Sättigungsdruck des Siedegefäßes wird durch zwei hintereinander geschaltete Feinregulierventile eingestellt.

Die Verdampfungswärme von *Helium* wurde zuerst von DANA und KAMERLINGH ONNES (*187*) bestimmt, wobei die in Abb. 212 vereinfacht dargestellte Apparatur benutzt wurde. Das Kalorimeter besteht aus einem dünnwandigen DEWAR-Gefäß A, dem Abpumprohr R und einer elektrischen Heizvorrichtung H, die innerhalb des mit flüssigem Helium gefüllten DEWAR-Gefäßes B angeordnet sind. Durch ein kleines Ventil V kann aus dem Flüssigkeitsbad Helium in das Kalorimetergefäß eingeleitet werden. Der Flüssigkeitsstand in A wird mit Hilfe eines Kathetometers an der eingravierten Skala S vor und nach der Heizperiode abgelesen. Innerhalb des Abpumpstutzens R ist konzentrisch ein

engeres Rohr *E* angebracht, das den statischen Druck in *A* zu messen gestattet und an das Differentialmanometer *M* angeschlossen wird. Als Vergleichsdruck dient der Dampfdruck des aus dem Kühlbad abgepumpten Heliums. Um eine Kondensation des aus dem Kalorimetergefäß verdampfenden Heliums im Abpumprohr zu verhindern, wird der Dampfdruck im Kühlbad etwas höher eingestellt, so daß zwischen *A* und *B* eine Temperaturdifferenz von etwa 0,05° K vorhanden ist.

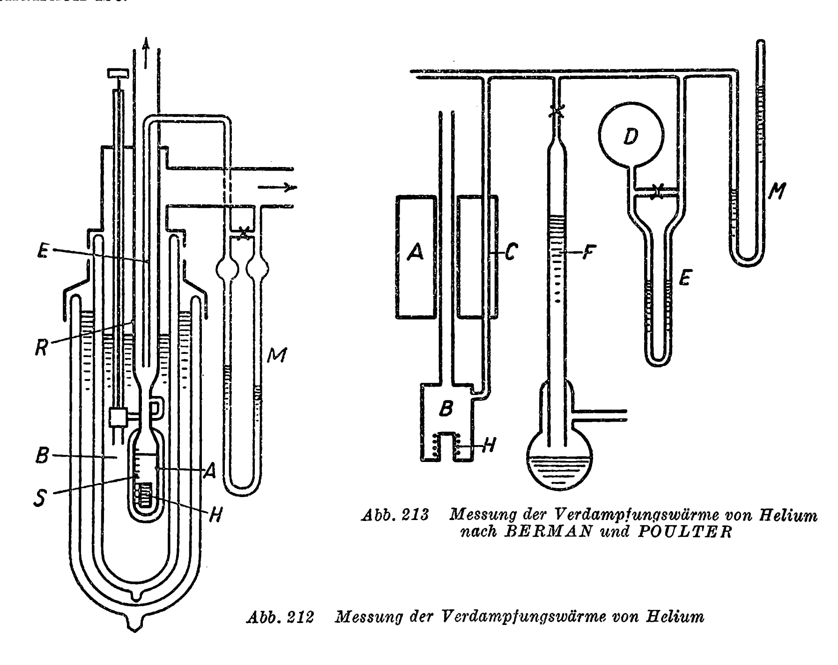


Abb. 213 Messung der Verdampfungswärme von Helium nach BERMAN und POULTER

Abb. 212 Messung der Verdampfungswärme von Helium

In den letzten Jahren haben BERMAN und POULTER (*64*) die Verdampfungswärme von *Helium* zwischen 2,5 und 4,5° K und die Dampfdichte in diesem Bereich mit einer verbesserten Methode bestimmt. Der in Abb. 213 dargestellte Apparat besteht aus dem Druckbehälter *A* eines SIMON-Verflüssigers (s. § 6), in dem Helium durch adiabatische Expansion verflüssigt wird, und einem kleinen Kupfergefäß *B*, das durch ein dünnwandiges Neusilberrohr *C* an die Gasbehälter und das Manometer angeschlossen ist. Der Druck im System wird mit einem Quecksilbermanometer, der Differenzdruck gegen das 1 l-Gefäß *D* durch das Öldifferentialmanometer *E* gemessen. Die verdampfende Heliummenge wird an der mit Quecksilber gefüllten kalibrierten Glasröhre *F* festgestellt, deren Druckhöhe durch Druckluft eingestellt wird. Nachdem zuerst nach bekannter Methode in *A* Helium verflüssigt ist, wird durch Einleiten von Heliumgas durch *C* in *B* ebenfalls flüssiges Helium erzeugt. Infolge unvermeidlichen Wärmezustroms verdampft in *B* etwas Helium, dessen Menge dadurch bestimmt werden kann, daß der Quecksilbermeniskus in *F* so weit gesenkt wird, bis das Differentialmanometer *E* keine Druckdifferenz anzeigt. Während des

Vorversuchs wird regelmäßig der Meniskus in F abgelesen und registriert. Wird nun mit Hilfe der Heizwicklung H bei bekannter elektrischer Leistung Helium verdampft, so nimmt das in F abgelesene Dampfvolumen zeitlich linear zu und gibt nach Abzug der Verlustwärme die tatsächliche Verdampfungswärme an. In gleicher Weise wird nach Abschalten des Heizstroms im Nachversuch der restliche Wärmezustrom ermittelt.

Simon und Lange (*859*) haben in ähnlicher Weise die Verdampfungswärme von *Wasserstoff* gemessen.

4.55 *Kritischer Punkt*

Bereits in § 4.511 wurde gezeigt, wie unmittelbar aus der Clapeyronschen Gleichung hervorgeht, daß im kritischen Punkt die Verdampfungswärme Null wird und die Dichte von Dampf und Flüssigkeit dieselbe ist. Die Regel von Mathias (s. § 4.54) gibt die Möglichkeit, sehr genau die kritische Dichte aus Messungen des Dampf- bzw. Flüssigkeitsvolumens bei verschiedenen Drücken zu bestimmen.

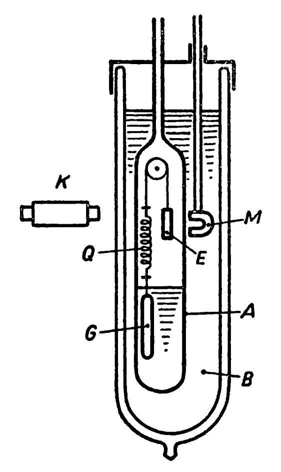


Abb. 214 Dichtemessung im kritischen Gebiet nach Maass und Barnes

Eine sehr empfindliche Methode für die Messung der kritischen Dichte, deren Aufbau schematisch in Abb. 214 dargestellt ist, stammt von Maass und Barnes (*615*). In einer dickwandigen Pyrexröhre A, in der sich Flüssigkeit im Gleichgewicht mit Dampf befindet, werden mit Hilfe der Auftriebsmethode die Dichten der beiden Phasen gemessen. Zu diesem Zweck wird ein Glasverdränger G an einer Quarzglasfeder Q aufgehängt und kann von außen mittels Eisenstäbchen E und Hubmagnet M sowohl in die Flüssigkeit als auch in das Dampfvolumen gebracht werden. Da die Änderung der Federlänge der Dampfdichte bzw. Flüssigkeitsdichte proportional ist, kann aus den Ablesungen am Kathetometer K die jeweilige Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur der Badflüssigkeit bestimmt werden. Im kritischen Temperaturbereich ist übrigens kein sichtbarer Meniskus zwischen Flüssigkeit und Dampfraum vorhanden.

Auch eine Reihe weiterer physikalischer Eigenschaften, wie Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex usf. lassen sich zur genauen Bestimmung der kritischen Daten heranziehen.

4.56 *Ergebnisse*

In Tabelle 76 sind die Verdampfungswärmen für verschiedene Flüssigkeiten und kondensierte Gase zusammengestellt.

In Abb. 215 ist die Verdampfungswärme von *Helium*, in Abb. 216 die von *Wasser* bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben.

Schließlich soll noch auf eine von Pictet und Trouton gefundene empirische Regel hingewiesen werden, wonach die molare Entropiezunahme

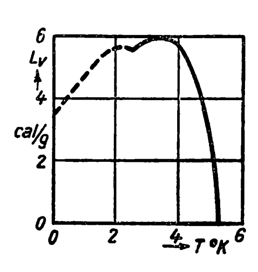
$\mu(s'' - s')$ bei der Verdampfung

$$\frac{\mu L_v}{T_v} = \text{const} \approx 21$$

ist. Bei kondensierten Gasen mit sehr niedrigem Siedepunkt T_v findet man für die Konstante sehr viel kleinere Werte, was mit dem Einfluß der Nullpunktsentropie zusammenhängt.

Tabelle 76 Verdampfungswärme von Flüssigkeiten

Substanz	T (°K)	L_v (cal/Mol)
Helium	4,2	19,68
Helium³	2,5	10,8
Wasserstoff	20,4	215,8
Wasserstoff-Deuterid	22,54	257
Deuterium	19,70	302,3
Sauerstoff	90,1	1620
Stickstoff	77,3	1336
Luft	78,7	1420



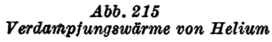


Abb. 215
Verdampfungswärme von Helium

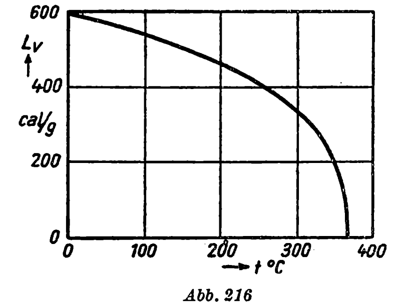


Abb. 216
Verdampfungswärme von Wasser

4.6 Joule-Thomson-Effekt (*594, 736*)

Es ist bereits in § 1.15 darauf hingewiesen worden, daß die Abweichungen vom idealen Gasgesetz, deren Kenntnis beim Gasthermometer den Übergang in die thermodynamische Temperaturskala ermöglichen, besonders einfach aus dem Joule-Thomson-Effekt bestimmt werden können. Bei den 1852 von Joule und Thomson durchgeführten Versuchen ließ man eine komprimierte Gasmasse in einem evakuierten Behälter entspannen, wobei kalorimetrisch die Wärmetönung dieses Prozesses bestimmt wurde. Die späteren Meßmethoden entsprachen der auch heute benutzten Drosselung eines Gasstroms in einem porösen Pfropfen oder einem Ventil bei völliger Wärmeisolation.

Der JOULE-THOMSON-Effekt spielt in besonderem Maße im Zustandsdiagramm der Gase eine hervorragende Rolle, da mit seiner Hilfe die Linien konstanter Enthalpie konstruiert werden können, aus denen unmittelbar die Temperaturänderungen bei der Drosselentspannung hervorgehen. Der Verlauf dieser *Isenthalpen* im Bereich des Sättigungsgebietes liefert zugleich den Flüssigkeitsanteil im T-S-Diagramm (§ 4.52) und ist für die Wirksamkeit von Gasverflüssigungsanlagen (s. § 6) von ausschlaggebender Bedeutung.

4.61 *Elementarer JOULE-THOMSON-Effekt*

Entspannt man ein Gas in einer der Abb. 5 entsprechenden Versuchsanordnung vom Druck p_1 auf p_2, so bleibt bei diesem Vorgang bekanntlich die Enthalpie des Gases $i = u + p\,V$ konstant, d. h.

$$di = du + p\,dV + V\,dp = 0. \tag{4/57}$$

Berücksichtigt man die funktionelle Abhängigkeit von u und V von der Temperatur und dem Druck, so wird aus Gleichung (4/57)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T dp + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + V dp = 0. \tag{4/58}$$

Benutzt man die thermodynamische Beziehung $du = T\,ds - p\,dV$, so erhält man

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{4/59}$$

Vergleicht man die Beziehungen (4/58) und (4/59), so ergibt sich

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp - V\,dp \tag{4/60}$$

und daraus mit Gleichung (3/3)

$$C_p\,dT = \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] dp. \tag{4/61}$$

Die Temperaturänderung für eine isenthalpische Entspannung wird damit

$$\delta_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{n \cdot c_p}. \tag{4/62}$$

Für ein *ideales* Gas mit $p\,V = n\,R\,T$ erhält man demnach keine Temperaturänderung. Ein *reales* Gas kann sich aber bei der Drosselung abkühlen oder erwärmen, je nach dem Vorzeichen des Zählers in Gleichung (4/62). Beide Gebiete sind durch die elementare *Inversionskurve* getrennt, deren Differentialgleichung

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{4/63}$$

lautet.

Der Verlauf der Inversionskurve kann mit Hilfe der VAN DER WAALS-Gleichung für das reale Gas wenigstens qualitativ ermittelt werden, wenn man von Gleichung (4/26) ausgeht und berücksichtigt, daß

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}. \tag{4/64}$$

Man erhält daraus die Gleichung der Inversionskurve:

$$\frac{RT}{V-b} = \frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}. \tag{4/65}$$

Die Inversionstemperatur T_{inv}, für die der elementare JOULE-THOMSON-Effekt verschwindet, ergibt sich als Funktion des Volumens zu

$$T_{\text{inv}} = \frac{2a}{Rb} \frac{(V-b)^2}{V^2} \tag{4/66}$$

und der Inversionsdruck p_{inv} als Funktion des Volumens zu

$$p_{\text{inv}} = \frac{a}{b} \frac{(2V-3b)}{V^2}. \tag{4/67}$$

Multipliziert man in Gleichung (4/67) beide Seiten mit p, so erhält man die Beziehung

$$(pV)^2 - \frac{2a}{b} pV + 3ap = 0, \tag{4/67a}$$

welche im pV-p-Diagramm (s. Abb. 145) eine Parabel ergibt, die durch den Nullpunkt und den Punkt $\frac{2a}{b}$ geht. Fügt man aus den Beziehungen (4/30) die kritischen Größen p_k, V_k und T_k ein und ersetzt die Parameter p, V und T durch die entsprechenden reduzierten Größen

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{V}{V_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}, \tag{4/68}$$

so erhalten die Gleichungen (4/66) und (4/67) die Form

$$\tau_{\text{inv}} = \frac{3}{4}\left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2 \tag{4/66a}$$

und

$$\pi_{\text{inv}} = \frac{9(2\varphi - 1)}{\varphi^2}. \tag{4/67a}$$

Wird φ aus diesen Gleichungen eliminiert, so ergibt sich daraus die Inversionskurve als Funktion von Druck und Temperatur

$$\tau_{\text{inv}} = \frac{3}{4}\left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{\pi_{\text{inv}}}{2}}\right), \tag{4/69}$$

welche eine Parabel darstellt, die auf der τ-Achse die Werte 0,75 und 6,75 abschneidet. Der reduzierte maximale Inversionsdruck wird zu $\pi_{\text{inv max}} = 9$ bei einer Inversionstemperatur $\tau_{\text{inv}} = 3$ gefunden. In Abb. 217 ist über dem redu-

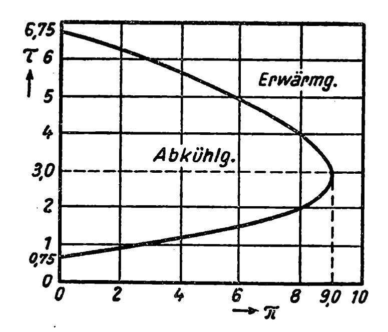


Abb. 217 Druckabhängigkeit der Inversionstemperatur

zierten Druck die reduzierte Temperatur aufgetragen, woraus hervorgeht, daß unterhalb von $\pi_{\text{inv max}}$ zwei Temperaturen existieren, bei denen der JOULE-THOMSON-Effekt sein Vorzeichen wechselt: oberhalb der höchsten Temperatur ist der Effekt *negativ* und führt zu einer Temperaturerhöhung; bei tieferen Temperaturen wird er *positiv*, während sich das Gas bei noch tieferen Temperaturen wieder bei der Entspannung erwärmt. Innerhalb der von der Inversionskurve abgegrenzten Fläche findet demnach bei der isenthalpischen Entspannung eines Gases eine Temperaturerniedrigung statt. Dieses Verhalten müßte allen Stoffen gemeinsam sein. Wie bereits aus Tabelle 71 hervorging, weichen verschiedene Gase deutlich ab und befolgen nur unvollkommen das Gesetz der korrespondierenden Zustände.

Aus dem oben Gesagten ist ferner zu entnehmen, daß sich im I-T-Diagramm zwei Isobaren schneiden können, da für benachbarte Isobare offenbar $\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = 0$ wird (s. § 4.63).

4.62 *Isothermer Drosseleffekt*

Unter dem *isothermischen Drosseleffekt* versteht man nach MEISSNER (*633*) die Enthalpieänderung eines Gases, die bei der Expansion des Gases bei konstanter Temperatur auftritt. Dieser ist durch den Ausdruck $\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T$ definiert und

berechnet sich aus

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V$$

$$= T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)_p. \tag{4/70}$$

Vergleicht man diese Beziehung mit der des elementaren JOULE-THOMSON-Effektes (Gleichung 4/62), so erkennt man, daß

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = -C_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = C_p \cdot \delta_i \tag{4/71}$$

ist, d. h. die differentialen Effekte einander proportional sind. Ist mit der Drosselung eine Abkühlung verbunden, d. h. $\delta_i > 0$, so muß $-C_p \delta_i$ negativ sein und die Enthalpie mit abnehmendem Druck anwachsen. Zur Messung des isothermischen Drosseleffektes muß dem expandierenden Gasstrom Wärme in dem Maße zugeführt werden, daß vor und hinter der Drosselstelle dieselbe Temperatur herrscht. Eine Apparatur zur Messung dieses Effektes wurde von EUCKEN und BERGER (*259*) entwickelt und durch Messungen an *Methan* erprobt. Neuerdings haben CHARNLEY, ISLES und TOWNLEY (*137*) mit einer neuentwickelten Versuchsapparatur den isothermischen JOULE-THOMSON-Koeffizienten direkt für *Stickstoff*, *Äthylen*, *Kohlendioxyd* und *Stickoxydul* bei Temperaturen zwischen 0 und 45°C bis zu Drücken von 45 at bestimmt.

4.63 *Integraler JOULE-THOMSON-Effekt*

Unter integralem JOULE-THOMSON-Effekt versteht man die endliche Abkühlung $\Delta T_i = (T - T_0)_i$ bei der Drosselung vom Anfangszustand p, T auf einen bestimmten Enddruck p_0. Diese ist gegeben durch die Integration von Gleichung (4/62)

$$\Delta T_i = \int_{p_0}^{p} \delta_i \, dp. \tag{4/72}$$

Der integrale JOULE-THOMSON-Effekt wird am größten, wenn man vom Inversionsdruck p_{inv} auf p_0 entspannt, d. h.

$$\Delta T_{i,\,\max} = -\int_{p_0}^{p_{\text{inv}}} \delta_i\,(p, T)\, dp,$$

wobei

$$\frac{\partial \Delta T_i}{\partial p} = -\delta_i\,(p_{\text{inv}}, T_{\text{inv}}) = 0 \tag{4/73}$$

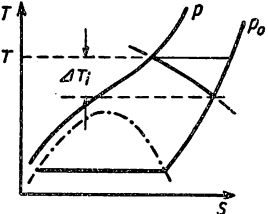


Abb. 218 Integrales JOULE-THOMSON-Effekt

ist. Dieser Zusammenhang geht klar aus dem *T-S*-Diagramm in Abb. 218 hervor, in das die Isenthalpen eingezeichnet sind. Man erhält für die Entspannung vom Anfangszustand p, T auf den Enddruck p_0 eine Temperaturänderung ΔT_i, die sich unmittelbar aus dem Diagramm entnehmen läßt. Aus dem Diagramm

ist zu ersehen, daß auch für den integralen JOULE-THOMSON-Effekt eine *integrale Inversionskurve* existiert, deren Gleichung

$$\int \left[\frac{\partial (\Delta T_i)}{\partial p} \right]_T \cdot dp = 0 \tag{4/74}$$

lautet.

Da die experimentelle Bestimmung des differentiellen JOULE-THOMSON-Effektes besonders bei höheren Temperaturen Schwierigkeiten bereitet, berechnet man diesen aus Meßwerten des integralen Effektes bei verschiedenen Druck- und Temperaturwerten. Aus Gleichung (4/72) folgt bekanntlich

$$\left[\frac{\partial (\Delta T_i)}{\partial p} \right]_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i - \left(\frac{\partial T_0}{\partial p} \right)_i = \delta_i - \left(\frac{\partial T_0}{\partial p} \right)_i . \tag{4/75}$$

Wie leicht zu ersehen ist, verschwindet der Ausdruck $\left(\frac{\partial T_0}{\partial p} \right)_i$, da bei Entspannung von T_0 auf denselben Druck p_0 immer dieselbe Endtemperatur erreicht wird. Damit wird

$$\left(\frac{\partial (\Delta T_i)}{\partial p} \right)_i = \delta_i = \left(\frac{\partial (\Delta T_i)}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial (\Delta T_i)}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i ,$$

woraus folgt

$$\delta_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i = \frac{\left(\frac{\partial (\Delta T_i)}{\partial p} \right)_T}{1 - \left(\frac{\partial (\Delta T_i)}{\partial T} \right)_p} . \tag{4/76}$$

Kennt man also den integralen Effekt ΔT_i als Funktion von Druck und Temperatur, kann mit Hilfe der letzten Beziehung der differentielle JOULE-THOMSON-Effekt berechnet werden.

4.64 *Experimentelle Bestimmung des JOULE-THOMSON-Effektes*

Die Einrichtung zur Messung des JOULE-THOMSON-Effektes setzt sich aus der eigentlichen Drosselstelle, den Temperatur- und Druckmeßstellen und einer Kühl- bzw. Heizvorrichtung zusammen, in der das Hochdruckgas auf die Ausgangstemperatur gebracht wird. Dazu kommt, sofern das Gas nicht einer Hochdruckflasche entnommen werden kann, ein Hochdruckkompressor und ein Gasometer, um einen geschlossenen Gaskreislauf durchführen zu können.

Die *Drosselstelle* muß gegen die Umgebung wärmeisoliert sein; die Meßstellen für Temperatur und Druck auf der Hoch- und Niederdruckseite müssen derart angebracht sein, daß etwa auftretende Meßfehler gering und zu korrigieren sind. Ferner ist es von Vorteil, wenn die Durchflußmenge bei konstantem Druckunterschied verändert werden kann.

In Abb. 219 ist die Drosselstelle nach HAUSEN (*380*, *381*) wiedergegeben, mit der an *Luft* der differentielle Effekt gemessen wurde. Diese besteht aus dem

doppelwandigen Stahlzylinder A, dem die Hochdruckluft im Außenmantel zuströmt. Das Innenrohr ist zur Wärmeisolation mit einem Holzmantel H ausgekleidet, der durch eine dicke Scheibe D aus dichtem Filz getrennt ist, die zur Erhöhung ihres Strömungswiderstandes mit Schellacklösung getränkt wurde. Unmittelbar vor und hinter D sind Platinwiderstandsthermometer T_1 und T_2 druckdicht im Stahlmantel befestigt. Die bei einer Druckdifferenz von 6 at auftretenden maximalen Temperaturunterschiede von etwa 8° konnten mit einem Meßfehler von einigen Tausendstel Grad bestimmt werden.

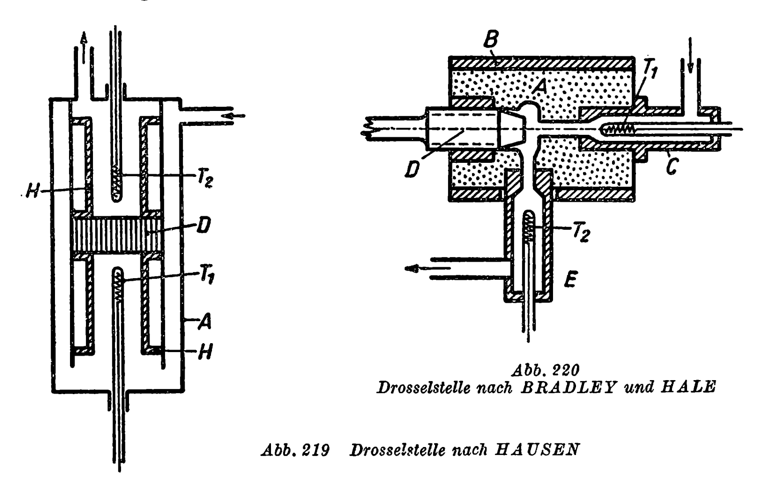


Abb. 220 Drosselstelle nach BRADLEY und HALE

Abb. 219 Drosselstelle nach HAUSEN

BRADLEY und HALE (*102*) benutzten das in Abb. 220 vereinfacht dargestellte Ventil, das aus einem Vulkanfiberkörper A bestand und zur Verstärkung von einem Messinggehäuse B umgeben war. Das Hochdruckgas strömt durch das Messingrohr C zu, wobei das zentrisch angebrachte Widerstandsthermometer T_1 die Anfangstemperatur mißt. Die eigentliche Entspannungsstelle liegt wärmeisoliert im Innern von A und kann durch das Ventil D, das ebenfalls aus Vulkanfiber besteht, verstellt werden. Das entspannte Gas verläßt die Drossel durch das Rohr E, das ebenfalls zur Temperaturmessung ein Widerstandsthermometer T_2 enthält.

ROEBUCK (*784*) hat für seine Messungen an *Luft*, *Stickstoff*, *Argon* und *Helium* eine Drosselstelle (Abb. 221) benutzt, die zwar die Durchflußmenge nicht zu regeln gestattet, jedoch in idealer Weise erreicht, daß alle Störungen durch Wärmeleitung und Strahlung vermieden werden. Sie besteht aus einem Stahlmantel A, in dessen Zuleitung sich das Zuflußthermometer T_1 befindet. Die eigentliche Drossel besteht aus einem porösen Porzellanrohr D, das in radialer Richtung von Gas durchströmt wird und infolge seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit Hoch- und Niederdrucktemperatur trennt. Im Innern von D ist zentrisch das Widerstandsthermometer T_2 angebracht, das zum besseren Temperaturausgleich mit einer Blechwendel B ausgerüstet ist. Das entspannte Gas verläßt die Drosselstelle durch das Rohr C, das gleichzeitig zur Druckmessung dient. Die Auswahl eines geeigneten Porzellanrohres macht allerdings Schwierig-

keiten, da gewöhnliches, unglasiertes Porzellan für großen Druckunterschied zu transparent ist und durch besondere Verfahren weniger durchlässig gemacht werden muß.

Neuere Konstruktionen verwenden für die Drosselstelle schlecht wärmeleitende Metallegierungen, wie Neusilber oder Kupfer-Nickel, und vermeiden Wärmeleitungsfehler durch Verwendung dünnwandiger Rohre und günstig angeordnete Temperaturmeßstellen. ZELMANOV (*1007*) benutzt für seine Messungen an *Helium* ein Ventil aus einer Kupfer-Nickellegierung (70 Cu 30 Ni) mit

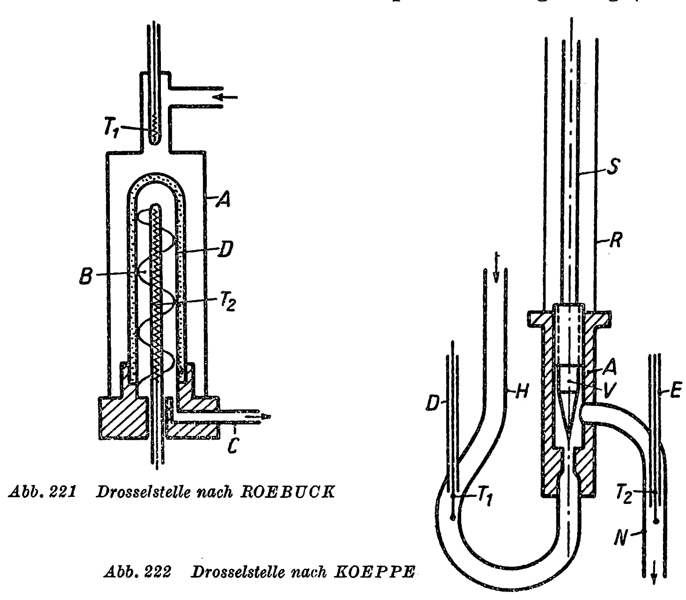


Abb. 221 Drosselstelle nach ROEBUCK

Abb. 222 Drosselstelle nach KOEPPE

verstellbarem Ventilkegel und Gasthermometer zur Temperaturmessung. Von KOEPPE (*559*) wurde für Messungen an *Wasserstoff* das in Abb. 222 dargestellte Ventil konstruiert, das vollständig aus Neusilber hergestellt ist, um möglichst geringe Fehler durch Wärmeleitung zu verursachen. Der Ventilkörper A von 22 mm Länge und 5 mm Durchmesser ist am oberen Flansch mit einem dünnen Neusilberrohr R verlötet, das am Kryostatdeckel herausgeführt ist. Der Ventilkegel V von 30° Kegelwinkel kann durch ein Feingewinde und einen dünnwandigen Ventilschaft S, der durch eine Stopfbuchse durch das Rohr R geführt wird, gegen den Ventilsitz gepreßt und verstellt werden. In der Hochdruckzuleitung H wird das Eisen-Konstantan-Thermoelement T_1 tangential angeströmt, dessen dünnes Zuführungsrohr R zugleich als Meßstelle für den Hochdruck dient. In ähnlicher Weise wird auf der Niederdruckseite (N) die Temperatur mit einem zweiten Thermoelement T_2 und der Druck in E gemessen. Es läßt sich zeigen, daß infolge der vor und hinter der Drossel verschiedenen Temperaturen längs H und N ein Temperaturgefälle besteht, das grundsätzlich die Messung des integralen JOULE-THOMSON-Effektes fälscht, und zwar zu große Werte liefert. Werden die beiden Thermometer vor bzw. hinter der Drossel in

einem bestimmten Abstand angeordnet, der mit wachsendem Gasdurchsatz abnimmt, so wird der Temperaturmeßfehler vernachlässigbar klein.

Soll der JOULE-THOMSON-Effekt bei verschiedenen Ausgangstemperaturen gemessen werden, so besteht grundsätzlich die Möglichkeit, das Hochdruckgas vor der Expansion durch einen Wärmeaustauscher zu leiten, der sich in einem Flüssigkeitsbad der gewünschten Temperatur befindet. Hierfür eignet sich eine Versuchsanordnung, wie sie in Abb. 223 schematisch dargestellt ist. In einem Flüssigkeitsbad B befindet sich in einem gasdichten Behälter A das eigentliche

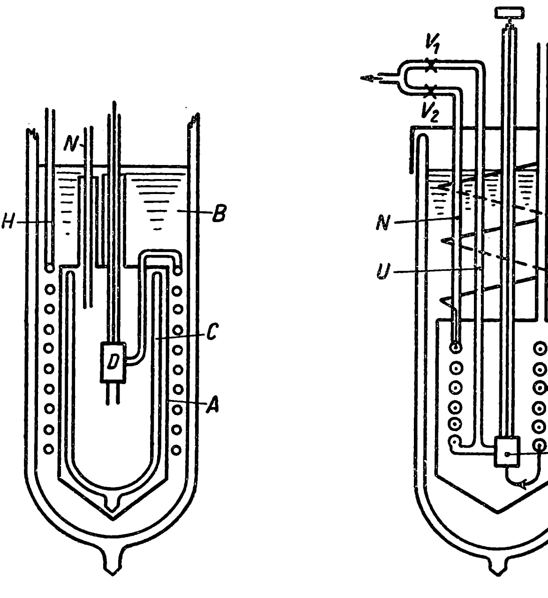


Abb. 223
Thermostat zur Messung des JOULE-THOMSON-Effektes

Abb. 224
Messung des JOULE-THOMSON-Effektes bei veränderlicher Temperatur

Drosselventil D, das zur besseren Wärmeisolation von einem kleinen DEWAR-Gefäß C umgeben ist. Die Hochdruckzuleitung H ist als Rohrwendel ausgebildet und taucht vollkommen in das Bad. Das gedrosselte Gas strömt durch die thermisch isolierte Niederdruckleitung N zurück. Diese Anordnung wurde u.a. von ROEBUCK und Mitarbeitern (*784*, *785*, *787*) für Messungen an *Luft*, *Stickstoff*, *Argon*, *Kohlensäure*, *Helium* und verschiedenen Gasgemischen und von JOHNSTON (*476*) für *Wasserstoff*messungen verwendet; sie besitzt den großen Vorteil, daß eine konstante Ausgangstemperatur T_1 bei veränderlichem Gasdurchsatz gewährleistet ist.

Eine zweite Versuchsanordnung, die ebenfalls verschiedene Ausgangstemperaturen einzustellen gestattet, ist in Abb. 224 dargestellt. Das Hochdruckgas wird zunächst durch die Kühlschlange K geleitet, die sich in einem Flüssigkeitsbad B der gewünschten Temperatur befindet. Hierauf tritt dieses in das Innenrohr des Gegenstromapparates G ein und wird im Drosselventil D auf den

gewünschten Druck entspannt. Im Bereich des positiven JOULE-THOMSON-Effektes kühlt das Gas im Gegenströmer das ankommende Hochdruckgas vor, bis schließlich Verflüssigung eintritt. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten wird der Metallbehälter A, der Gegenstromkühler und Drossel enthält, durch einen Stutzen R evakuiert. Wie in § 6 gezeigt wird, hängt die vor dem Ventil erreichte Ausgangstemperatur T_1 vom Enthalpieunterschied des Gases am warmen Ende des Gegenströmers für den Anfangs- und Enddruck und dem Wirkungsgrad von G ab. Um verschiedene Ausgangstemperaturen einstellen zu können, wird die vom Ventil kommende Niederdruckleitung durch eine Umgehungsleitung U angezapft, durch die das abgedrosselte kalte Gas ohne Wärmeaustausch mit dem ankommenden Hochdruckgas zurückströmen kann. Durch zwei Regelventile V_1 und V_2 außerhalb des Kryostaten läßt sich das Verhältnis der durch U und N strömenden Gasmengen und damit die Eingangstemperatur T_1 beliebig einstellen.

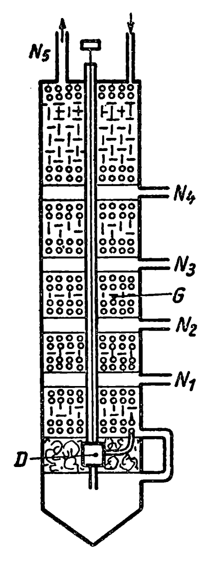


Abb. 225 Meßanordnung von BRADLEY und HALE

Von ZELMANOV (*1007*) wird eine ähnliche Anordnung bei der Messung des JOULE-THOMSON-Effektes von *Helium* benutzt.

BRADLEY und HALE (*102*) stellen bei ihren Messungen an *Luft* die veränderliche Ausgangstemperatur dadurch her, daß sie den Gegenstromapparat auf der Niederdruckseite bei verschiedenen Rohrlängen anzapfen und den Wärmeinhalt des rückströmenden kalten Gases nur zu einem Teil ausnutzen. Die von ihnen benutzte Anordnung ist stark vereinfacht in Abb. 225 dargestellt. Zur Vorkühlung des zur Drosselstelle D gelangenden Hochdruckgases dient der Gegenstromapparat G, bei dem das Hochdruckrohr mehrfach parallel geschaltet lose innerhalb eines Blechzylinders aufgewickelt ist und vom rückströmenden Niederdruckgas im Kreuzstrom abgekühlt wird. Der Gegenströmer ist in mehrere Wickel unterteilt, wobei das Niederdruckgas wahlweise durch die Anzapfungen N_1 — N_5 den Gegenströmer verlassen kann und seinen Wärmeinhalt nur teilweise an das Hochdruckgas abgibt.

Die Messungen des JOULE-THOMSON-Effektes werden zweckmäßig in einem geschlossenen Kreislauf mit Gasometer durchgeführt, der durch einen kleinen Kolbenkompressor von 2–6 m^3/h Ansaugleistung betrieben wird. Die dabei auftretenden kurzzeitigen Druckschwankungen, die durch den Kompressor hervorgerufen werden, lassen sich durch ein größeres Ausgleichsgefäß weitgehend beseitigen. Durch automatische Druckregler können langsam veränderliche Druckänderungen ausgeglichen werden. Für kleinere Apparaturen sind auch Hochdruckflaschen verwendbar, die zwar einen wesentlich kleineren Versuchsaufwand ermöglichen, deren Druck jedoch stetig sinkt.

Zur Messung der sich an der Drosselstelle einstellenden Temperaturdifferenzen eignen sich besonders Differentialthermoelemente (s. § 1.34), die speziell bei tiefen Temperaturen sorgfältig geeicht werden müssen. Für Messungen an He-

lium sind kleine Gasthermometer mit Heliumfüllung zu empfehlen, deren Kupfergefäße direkt mit den Zuleitungsrohren der Drosselstelle verlötet werden.

4.65 *Ergebnisse*

In Abb. 226 ist nach den Messungen von HAUSEN (*381*) der differentiale JOULE-THOMSON-Effekt von *Luft* in Abhängigkeit von Temperatur und Druck aufgetragen. Der integrale Effekt geht aus Tabelle 77 hervor.

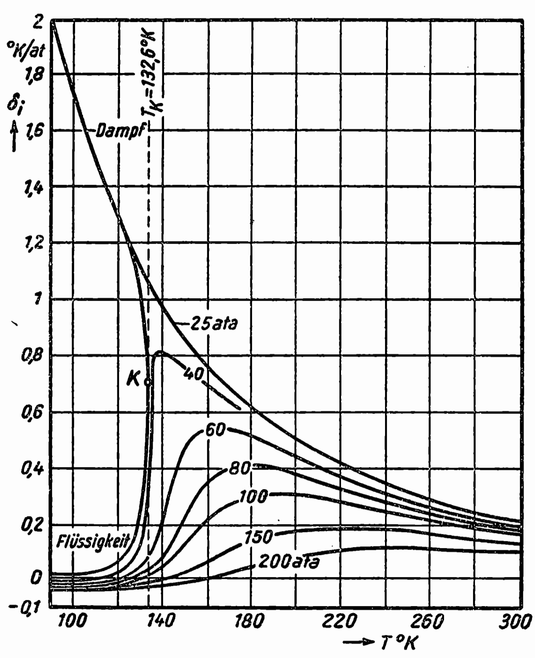


Abb. 226 JOULE-THOMSON-Effekt von Luft nach HAUSEN

Tabelle 77 Integraler JOULE-THOMSON-Effekt von Luft nach HAUSEN

T_1 (°K)	$p_1 = 50$ at		100 at		150 at		200 at	
	p_2	ΔT_i	p_2	ΔT_i	p_2	ΔT_i	p_2	ΔT_i
320	0	9,1	0	17,5	0	23,0	0	29,5
300	0	10,6	0	20,6	0	28,3	0	35,2
280	0	12,7	0	24,1	0	34,2	0	42,6
260	0	15,1	0	29,0	0	41,5	0	51,5
240	0	18,0	0	35,8	0	50,8	0	62,4
220	0	22,4	0	44,9	0	62,8	0	74,4
200	7	27,5	0	56,2	0	76,4	0	97,1
180	0	35,1	0	71,6	19,8	60,4	28,6	53,5
160	0	47,0	36	28,5	38,0	27,4	38,0	27,4
140	37,9	7,5	37	8,9	36,5	9,4	36,5	9,3

Der integrale JOULE-THOMSON-Effekt für *Wasserstoff* bei Expansion auf 1 at ist nach KOEPPE und EDER (*561*) für verschiedene Anfangsdrücke und Eingangstemperaturen zwischen 45 und 81° K in Abb. 227 dargestellt.

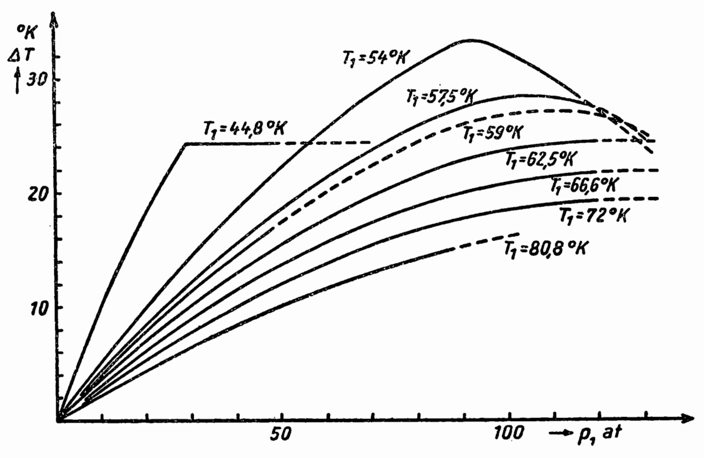


Abb. 227 Integraler JOULE-THOMSON-Effekt von Wasserstoff nach KOEPPE und EDER (561)

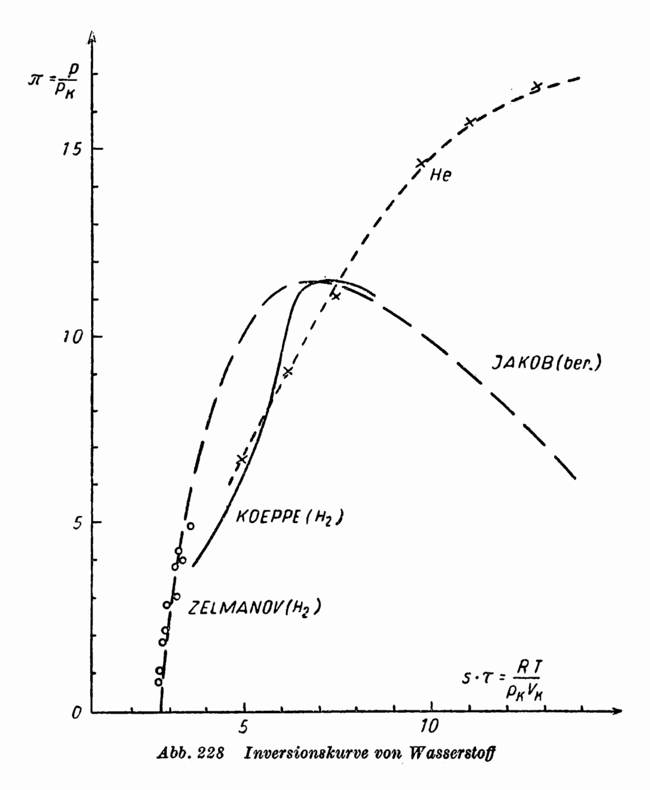


Abb. 228 Inversionskurve von Wasserstoff

Die Inversionskurve von *Wasserstoff* (s. § 4.61) ist in Abb. 228 als Funktion des reduzierten Druckes $\pi = \frac{p}{p_k}$ und der reduzierten Temperatur $\tau = \frac{T}{T_k}$ aus Messungen bzw. Berechnungen von MEISSNER (*625*), WOOLLEY, SCOTT und BRICKWEDDE (*997*) sowie KOEPPE und EDER (*561*) dargestellt; sie weist besonders bei höheren Temperaturen merkliche Unterschiede auf.

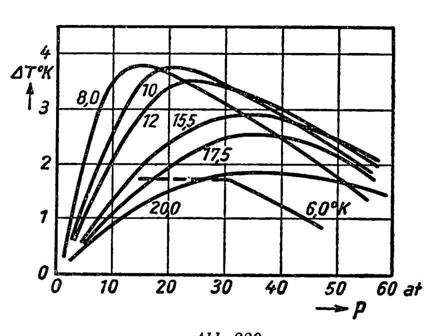


Abb. 229
Integraler JOULE-THOMSON-Effekt von Helium

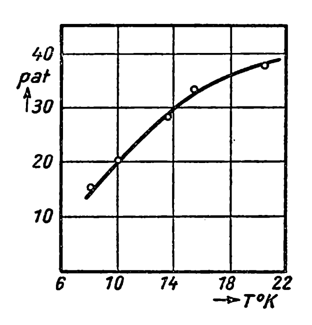


Abb. 230
Inversionskurve von Helium

In Abb. 229 sind nach den Messungen von ZELMANOW (*1007*) die Werte für den integralen Effekt von *Helium* zwischen 6 und 17,5° K und für Drücke bis 60 at dargestellt. Abb. 230 gibt aus derselben Quelle die Inversionskurve von *Helium* wieder.

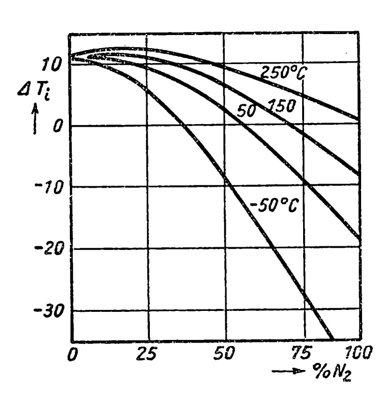


Abb. 231 Integraler JOULE-THOMSON-Effekt von Helium-Stickstoff-Gemischen

Über den JOULE-THOMSON-Effekt von Gasgemischen sind nur wenige experimentelle Untersuchungen angestellt worden. ROEBUCK und OSTERBERG (*787*) haben die Isenthalpen von *Helium-Luft*-Gemischen und eingehender von *Helium-Stickstoff*-Gemischen bestimmt. In Abb. 231 ist der integrale JOULE-THOMSON-Effekt für die letzteren bei verschiedenen Ausgangstemperaturen, einer Drosselung von 200 auf 15 at und variablen Stickstoffgehalt dargestellt.

4.66 *Zustandsdiagramme kondensierter Gase*

Es wurde bereits in § 4.52 darauf hingewiesen, daß aus dem für ein Gas vorliegenden T-S-Diagramm die kalorischen und thermodynamischen Eigenschaften graphisch entnommen werden können. Aus den Gleichungen (4/48) und (4/50) folgt, daß die spezifischen Wärmen C_v bzw. C_p der Neigung $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$ der

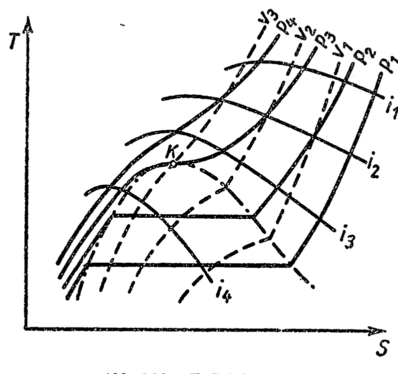


Abb. 232 T-S-Diagramm

Isochoren bzw. Isobaren proportional sind. Wie in Abb. 232 für ein schematisches T-S-Diagramm gezeigt ist, müssen daher die Isochoren steiler als die Isobaren verlaufen. Innerhalb des Sättigungsgebietes verlaufen die Isobaren

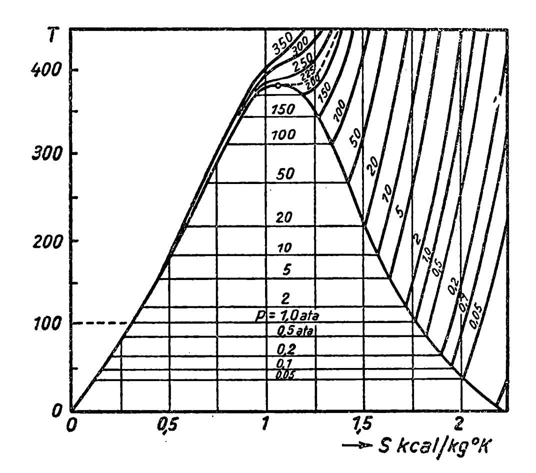


Abb. 233 T-S-Diagramm von Wasser

parallel zur S-Achse, wobei der zwischen den beiden Grenzlinien liegende Entropieunterschied $S' - S''$ nach Gleichung (4/53) der Verdampfungswärme L_v, dividiert durch die dabei herrschende Siedetemperatur T_v, entspricht. Es lassen

sich ferner die Isenthalpen $i = \text{const}$ einzeichnen, die aus JOULE-THOMSON-Effektmessungen gewonnen werden und unmittelbar den integralen JOULE-THOMSON-Effekt ΔT_i bei einer isenthalpischen Entspannung angeben. Die Inversionskurve (in der Abbildung punktiert gezeichnet) verbindet die Maxima

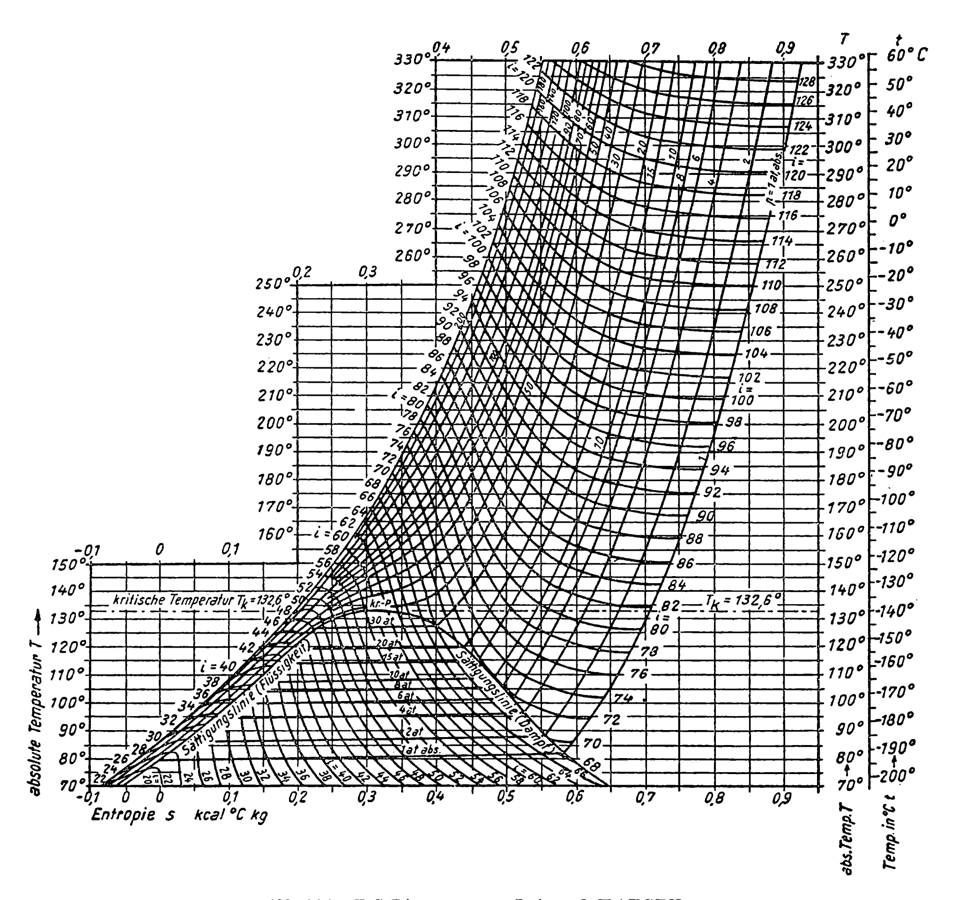


Abb. 234 T-S-Diagramm von Luft nach HAUSEN

der Isenthalpen. Das T-S-Diagramm bietet ferner den Vorteil, daß die bei reversiblen Zustandsänderungen zu- oder abgeführte Wärmemenge $Q = \int T\,dS$ unmittelbar durch Planimetrieren entnommen werden kann. Aus $di = du + p\,dV + V\,dp$ folgt außerdem, daß für isobarische Zustandsänderungen ($dp = 0$) die aus dem Diagramm abzulesende Enthalpiedifferenz $i_1 - i_2 = Q_{12}$ der zu- oder abgeführten Wärmemenge entspricht. Für isentropische Änderungen ($dS = 0$) wird $di = V\,dp$, d.h. gleich der bei diesem Vorgang zu leistenden oder geleisteten Arbeit.

Mit einer logarithmischen Temperaturskala ergeben die Isochoren und Iso ıaren im idealen Zustandsbereich Geraden und erleichtern somit die Konstruk ion des Diagramms. In Abb. 233 ist das *T-S*-Diagramm für *Wasserdampf*, iı ıbb. 234 das von *Luft* nach HAUSEN (*380*), in Abb. 235 das von *Wasserstoɉ* ıach KOEPPE und dem *Bureau of Standards* (*997*) und in Abb. 236 da: ɔg *T-S*-Diagramm von *Helium* wiedergegeben, das von KEESOM und KEESOı *521*) und KEESOM, BIJL und MONTE entworfen wurde.

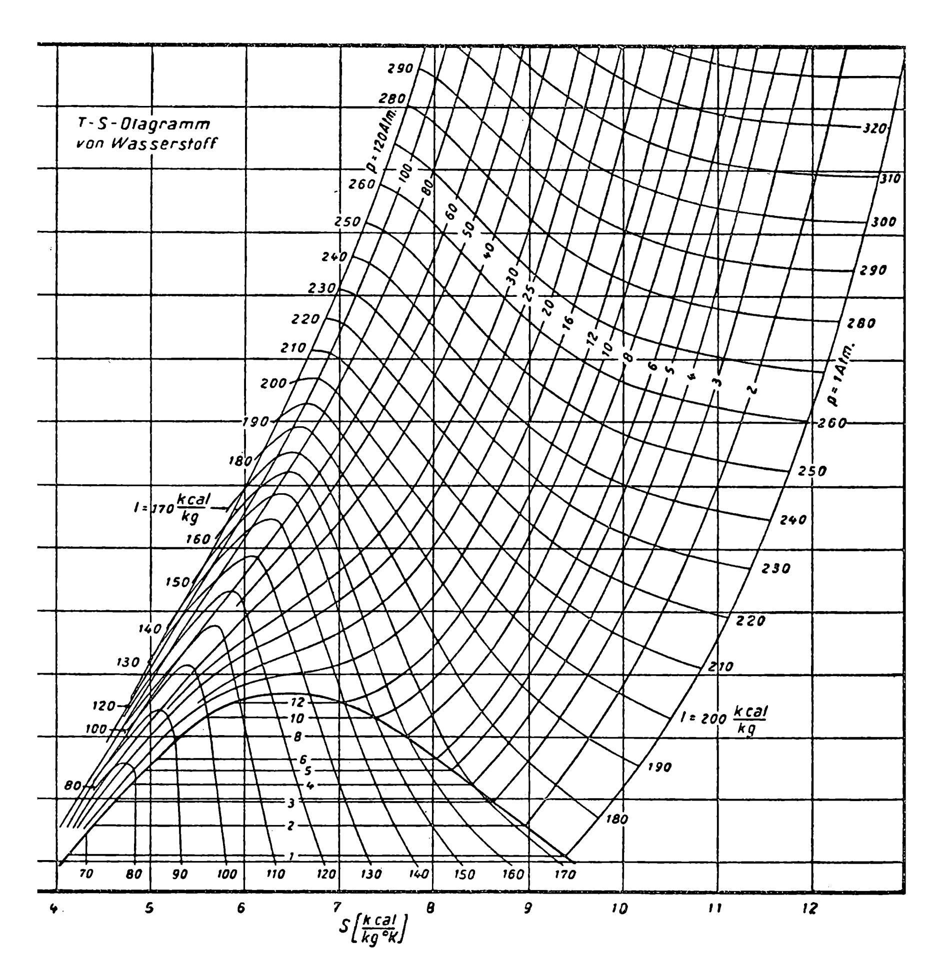


Abb. 235 T-S-Diagramm von Wasserstoff

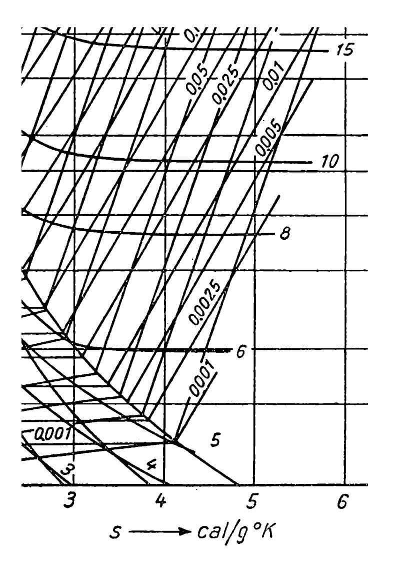


Abb. 236 Log T-S-Diagramm von Helium

§ 5 WÄRMEÜBERTRAGUNG (*97, 345, 554*)

5.1 Allgemeines

Dieser Abschnitt befaßt sich mit den experimentellen Methoden zur Messung der für die Wärmeübertragung von einem Körper zum anderen verantwortlichen Stoffgrößen und physikalischen Vorgänge. Er läßt sich unterteilen in die reine *Wärmeleitung*, Wärmeübertragung durch *Konvektion* (Mitführung) und Wärmeübertragung durch *Strahlung*, d. h. ohne Wärmetransport durch Materie. Die Untersuchung der Wärmeleitung in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen spielt für die praktische Konstruktion physikalischer Geräte eine große Rolle; die Kenntnis der thermischen Leitfähigkeit, vor allem von festen Stoffen, ist für das theoretische Verständnis der festen Phase von großer Bedeutung. Das gilt vor allem für Messungen bei sehr tiefen Temperaturen, die gerade in den letzten Jahren an Umfang bedeutend zugenommen haben und die Herstellung schlecht wärmeleitender Legierungen in diesem Bereich erleichtern. Unter Benutzung der Grundelemente der Wärmeübertragung lassen sich schließlich die verschiedenen Apparate zur Wärmeübertragung, wie Gegenstromapparate, Regeneratoren u. a., berechnen und entwerfen, die vor allem für den Aufbau von Gasverflüssigungsanlagen (§ 6) unerläßlich sind.

5.2 Wärmeleitung fester Körper (*452*)

5.21 *Theoretische Grundlagen, Einheiten*

In einem Körper, der sich nicht im Temperaturgleichgewicht befindet, lassen sich alle Punkte gleicher Temperatur durch eine *Isotherme* verbinden; die senkrecht auf den Isothermenflächen stehenden Linien werden *Stromlinien* genannt und geben die Richtung des Wärmestromes an.

Die Erfahrung lehrt, daß durch ein Flächenelement dF in der Zeit dt eine Wärmemenge

$$dQ = -\lambda \, dF \frac{\partial T}{\partial n} dt \tag{5/1}$$

fließt, worin λ die *Wärmeleitzahl* und $-\frac{\partial T}{\partial n}$ der *Temperaturgradient* in Richtung der Wärmeströmung sind. Mit $\frac{dQ}{dt} = dq$, dem *Wärmestrom*, und $\frac{dq}{dF} = j$, der *Wärmestromdichte*, wird aus Gleichung (5/1)

$$j = -\lambda \operatorname{grad} T. \tag{5/1a}$$

Betrachtet man in einem homogenen, isotropen Körper ein kleines Parallelepiped mit den Seitenlängen dx, dy und dz, so werden die einzelnen Flächen in einem Temperaturfeld verschiedene Temperaturen besitzen. Wie leicht nachzuweisen ist, ergibt sich die gesamte aufgenommene Wärmemenge zu

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) dx\, dy\, dz, \tag{5/2}$$

durch welche sich die Temperatur des Volumenelementes um den Betrag $\frac{\partial T}{\partial t} dt$ ändert. Wird mit c_p und γ die als konstant angenommene spezifische Wärme bzw. die Dichte des Körpers bezeichnet, so gilt:

$$\frac{dQ}{dt} = c_p \gamma \frac{\partial T}{\partial t} dx\, dy\, dz. \tag{5/3}$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen (5/2) und (5/3) ergibt sich die bekannte FOURIERsche Differentialgleichung der Wärmeleitung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \gamma} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = a\, \Delta T, \tag{5/4}$$

wenn $\frac{\lambda}{c_p \gamma} = a$ der *Temperaturleitzahl* entspricht und Δ der LAPLACEsche Differentialoperator ist.

Die Gleichung (5/4) kann noch verallgemeinert werden, wenn man annimmt, daß im betrachteten Volumenelement selbst Wärme erzeugt wird, die dem Volumen $dx\, dy\, dz$ proportional ist. Bezeichnet man mit q die pro Sekunde und cm^3 erzeugte Wärme (*Ergiebigkeit der Quelle*), so lautet die erweiterte Gleichung (5/4):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\, \Delta T + \frac{q}{c_p \cdot \gamma}. \tag{5/5}$$

Im *stationären Zustand* $\left(\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \right)$ findet man

$$a\, \Delta T + \frac{q}{c_p \cdot \gamma} = 0; \tag{5/6}$$

sind keine Wärmequellen vorhanden, so reduziert sich Gleichung (5/6) auf

$$\Delta T = 0. \tag{5/7}$$

STORM (*898*) hat den Fall untersucht, daß Wärmeleitzahl λ und spezifische Wärme c_p von der Temperatur abhängen, wobei nur unter speziellen Annahmen die FOURIERsche Differentialgleichung in eine lineare Form zu bringen ist.

Für die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ wird gewöhnlich von der Gleichung (5/7) ausgegangen und die Versuchsanordnung so ge-

troffen, daß einfache Lösungen der Differentialgleichung angewendet werden können.

Planparallele Platte: Sind bei einer unendlich ausgedehnten Platte endlicher Dicke die Oberflächentemperaturen konstant, so kann die Wärme nur in Richtung der Flächennormalen, z. B. der X-Achse, strömen. Gleichung (5/7) vereinfacht sich dann zu

$$\frac{d^2 T}{d x^2} = 0 \tag{5/7a}$$

und ergibt integriert

$$T = A x + B, \tag{5/7b}$$

d.h. einen linearen Temperaturverlauf, wobei die Integrationskonstanten A und B aus den Anfangs- und Grenzbedingungen zu berechnen sind. Für $x = 0$ folgt

$$T = B = T_1$$

und für $x = \delta$, die Plattendicke,

$$T = A\delta + T_1 = T_2.$$

Damit ergibt sich der konstante Temperaturgradient zu $\frac{dT}{dx} = \frac{T_1 - T_2}{\delta}$ und aus Gleichung (5/1) die durchströmende Wärmemenge zu

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\lambda}{\delta} dF\,(T_1 - T_2)$$

oder auch

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{\delta} F(T_1 - T_2). \tag{5/8}$$

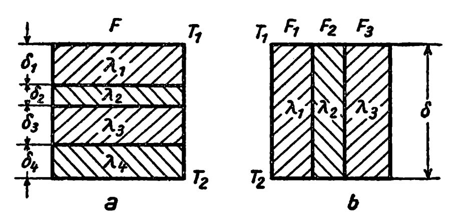


Abb. 237 Geschichtetes Medium in Serien- und Parallelschaltung (a und b)

Vielfach wird auch der Begriff des *Wärmeleitwiderstandes*

$$R_w = \frac{\delta}{\lambda \cdot F} = \frac{T_1 - T_2}{\dot{Q}} \tag{5/9}$$

eingeführt, mit dessen Hilfe übersichtlich der Wärmeleitwiderstand geschichteter Medien berechnet werden kann. In Abb. 237 ist ein geschichteter Wärmeleiter (a) dargestellt, dessen Einzelplatten gleicher Fläche F die Dicken δ_i und

Wärmeleitfähigkeitswerte λ_i besitzen. Der gesamte Wärmeleitwiderstand R_w ergibt sich aus

$$R_w = \sum_i R_{wi} = \frac{1}{F} \sum_i \frac{\delta_i}{\lambda_i}. \tag{5/10}$$

Bei der Parallelschaltung der i Schichten in Abb. 237b addieren sich die reziproken Wärmeleitwiderstände $\lambda_i \cdot \frac{F_i}{\delta}$, wobei in diesem Fall die Dicken δ konstant und verschiedene Querschnitte F_i anzusetzen sind. Der gesamte Widerstand wird damit

$$\frac{1}{R_w} = \frac{1}{\delta} \sum_i \lambda_i \cdot F_i. \tag{5/11}$$

Zylindrisches Rohr: An Hand der Abb. 238 wird die Lösung der FOURIERschen Gleichung für ein unendlich langes zylindrisches Rohr mit den Radien r_i und r_a

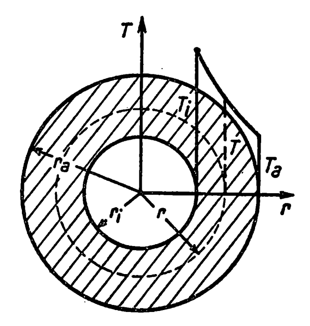


Abb. 238 Wärmestrom in einem Zylindermantel

betrachtet. Mit Hilfe der Zylinderkoordinaten ergibt sich aus Gleichung (5/7) die Beziehung

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dT}{dr} = 0, \tag{5/12}$$

die integriert

$$T = A \ln r + B \tag{5/13}$$

liefert. Sind beide Wandtemperaturen T_i und T_a gegeben, so findet man daraus den Temperaturverlauf

$$T = T_a + \frac{T_i - T_a}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \ln \frac{r_a}{r} = T_i - \frac{T_i - T_a}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \ln \frac{r}{r_i} \tag{5/14}$$

und die durch den Zylindermantel strömende Wärmemenge zu

$$\dot{Q} = 2\pi\lambda \cdot l \frac{T_i - T_a}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \quad \text{(Rohrlänge } l\text{).} \tag{5/15}$$

Wie aus Gleichung (5/14) hervorgeht und in Abb. 238 dargestellt ist, nimmt die Temperatur logarithmisch nach außen hin ab.

Für den Wärmefluß durch konzentrische Rohre verschiedener Wandstärke und Wärmeleitfähigkeit addieren sich die nach Gleichung (5/9) definierten Wärmeleitwiderstände; die zwischen Innen- und Außenseite jedes Rohres herrschende Temperaturdifferenz ergibt sich mit

$$R'_w = \frac{\ln \frac{r'_a}{r'_i}}{2\pi\lambda' \cdot l} \quad \text{(Zylinder)}$$

zu

$$T'_i - T'_a = \frac{\dot{Q}}{\ln \frac{r'_a}{r'_i} / 2\pi\lambda' \cdot l}. \tag{5/15a}$$

Kugelanordnung: Die kugelförmige Anordnung der zu untersuchenden Substanz besitzt den großen Vorteil vor der Platten- und Zylindermethode, daß die infolge der endlichen Ausdehnung der ersten beiden Verfahren erforderlichen Korrekturen fortfallen. Für die praktische Durchführung dieser Meßmethode ergeben sich einige Schwierigkeiten, auf die später eingegangen werden soll.

In Kugelkoordinaten lautet die Grundgleichung (5/7)

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dT}{dr} = 0, \tag{5/16}$$

deren Lösung

$$T = -\frac{1}{r} A + B \tag{5/17}$$

eine hyperbolische Abhängigkeit der Temperatur von der Entfernung vom Kugelmittelpunkt liefert. Sind die Temperaturen T_i und T_a im Innenraum und auf der äußeren Oberfläche gegeben, so berechnet sich aus Gleichung (5/17) der Temperaturverlauf aus

$$T = T_i - (T_i - T_a) \frac{r_a}{r} \cdot \frac{r - r_i}{r_a - r_i} = T_a - (T_i - T_a) \frac{r_i}{r} \cdot \frac{r_a - r}{r_a - r_i}, \tag{5/18}$$

wenn r_i und r_a Innen- und Außenradius bedeuten. Die bei bekannten Temperaturen T_i und T_a hindurchgehende Wärmemenge errechnet sich damit aus der Beziehung

$$\dot{Q} = 4\pi\lambda \cdot (T_i - T_a) \frac{r_i r_a}{r_a - r_i}, \tag{5/19}$$

die für sehr kleine Innenradien, d. h. $\frac{r_i}{r_a} \longrightarrow 0$, übergeht in

$$\dot{Q} = 4\pi\lambda (T_i - T_a) r_i.$$

Andrerseits ergibt sich für eine dünnwandige Kugelschale aus Gleichung (5/19)

$$\dot{Q} = 4\pi\lambda\,(T_i - T_a)\,\frac{r_i \cdot r_a}{\delta} = \frac{\lambda \cdot F}{\delta}\,(T_i - T_a)\,. \qquad (5/19\text{a})$$

Dies entspricht, da $4\pi r_i r_a = F$ die mittlere Oberfläche der Kugel angibt, der Gleichung (5/8) für das ebene Problem.

Die oben behandelten drei Lösungen für ebene, zylinder- und kugelsymmetrische Probleme ermöglichen die experimentelle Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit im stationären Zustand und erfordern hierzu neben der Kenntnis der geometrischen Abmessungen die Messung der durchströmenden Wärmemenge $\dot{Q}$ und der Temperaturdifferenz. Auf die Lösungen der FOURIER-Gleichung für nichtstationäre Beispiele wird näher in § 5.24 eingegangen.

Einheiten. Aus der Definitionsgleichung (5/1) für die Wärmeleitfähigkeit folgt für die Einheit dieser physikalischen Größe cal/cm s °C bzw. Joule/cm s °C = W/cm °C oder im technischen Maßsystem auch kcal/m h °C. Die Umrechnungsformeln lauten

$$1 \text{ cal/cm s °C} = 4{,}1868 \text{ W/cm °C} = 360 \text{ kcal/m h °C}.$$

Für die Dimension der *Temperaturleitfähigkeit* $a = \frac{\lambda}{\gamma \cdot c_p}$ findet man mit γ in g/cm³ und c_p in cal/g °C die Einheit cm²/s bzw. m²/h.

5.22 *Messung der Wärmeleitfähigkeit durch Vergleich*

Ein zumindest in der Theorie sehr einfaches Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit geht von der Hintereinanderschaltung zweier Platten bzw. Stäbe gleichen Querschnitts aus, wobei die Feststellung der aufgewandten Heizenergie fortfällt. In Abb. 239 ist schematisch die Versuchsanordnung für Platten angegeben, deren Dicke δ_1 bzw. δ_2 beträgt. Durch eine ebene Heizplatte H wird eine über den ganzen Querschnitt homogene Temperatur T_1 erzeugt; durch die Kühlplatte K wird die tiefere Temperatur T_2 eingestellt und konstant gehalten. Zwischen H und K befinden sich die beiden Platten P_1 und P_2, deren Oberflächentemperatur mit Thermoelementen (s. § 1.10.3) gemessen wird. Um einen guten Wärmedurchgang zwischen Heiz- und Kühlplatte einerseits und den Platten P_1 und P_2 andererseits zu erreichen, wird Öl oder Paraffin als Zwischenschicht verwendet. Meßfehler infolge Wärmeableitung an die Umgebung werden vermieden, wenn die ganze Versuchsanordnung in einen Schutzkasten mit einer wärmeisolierenden Füllung (Korkschrot, Glaswatte, Schlackenwolle) gebracht wird. Kennt man die Wärmeleitzahl λ_2 der Vergleichsplatte P_2, so berechnet sich die gesuchte Größe λ_1 aus

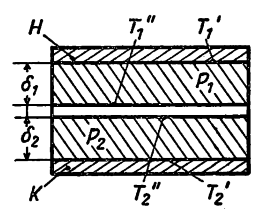


Abb. 239
Vergleichsverfahren für Platten

$$\lambda_1 = \lambda_2\,\frac{\delta_1}{\delta_2} \cdot \frac{T_2' - T_2''}{T_1' - T_1''}, \qquad (5/20)$$

wenn $T_2' - T_2''$ bzw. $T_1' - T_1''$ die Temperaturdifferenzen an den beiden Platten sind.

In ähnlicher Weise kann dieses Verfahren, wie in Abb. 240 gezeigt ist, auch für gut wärmeleitende Stoffe, z. B. Metalle, angewandt werden. Probestab P_1 und Vergleichsstab P_2 von gleichem Durchmesser werden an der Stoßstelle verlötet oder verschraubt und an einem Ende durch einen flachen elektrischen Heizer H erwärmt, während das andere Ende des zusammengesetzten Stabes zur Wärmeabgabe ins Freie oder in ein Kühlbad ragt. Durch einen zylindrischen Isoliermantel I wird ein störender Wärmefluß an die Umgebung verhindert. Mit Hilfe von Thermoelementen, die im Abstand δ_1 und δ_2 in feinen Bohrungen in den Stäben angebracht sind, werden die für die Berechnung der gesuchten Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung (5/20) erforderlichen Temperaturdifferenzen gemessen.

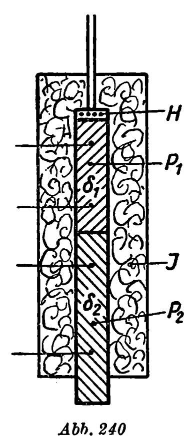


Abb. 240
Vergleichsverfahren für Stäbe

Ähnliche Methoden wurden von VAN DUSEN und SHELTON (*230*) und POWELL (*743*) für stabförmige Prüflinge verwendet. McCARTHY und BALLARD (*620*) haben auf ähnliche Weise die Wärmeleitfähigkeit kleiner optischer Kristalle wie *Silberchlorid, Thalliumbromidjodid* und *Lithiumfluorid* bestimmt und bei Zimmertemperaturen Meßgenauigkeiten von etwa 5% erhalten. BALLARD, McCARTHY und DAVIS (*36*) geben an, daß sie als Vergleichsmaterial Quarz (senkrecht zur optischen Achse), Plexiglas oder Pyrexglas verwenden und die Thermodrähte mit Kupferscheibchen verlöten, die sich zwischen Heizer, Kühlplatte und den Proben befinden. WEEKS und SEIFERT (*965*) benutzen Armco-Eisen als Vergleichsmaterial für ihre Messungen an Metallen.

5.23 *Absolutverfahren*

5.231 Platten- und stabförmige Proben

Dieses bei weitem am häufigsten benutzte Verfahren der absoluten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit beruht auf Gleichung (5/8), wonach sich die gesuchte Größe λ aus

$$\lambda = \frac{\dot{Q}}{F} \cdot \frac{\delta}{T_1 - T_2} \tag{5/8}$$

ergibt. Im Gegensatz zu § 5.22 ist in diesem Fall die Heizleistung zu messen, ermöglicht aber wesentlich genauere Meßergebnisse.

Für schlecht oder mäßig wärmeleitende Materialien eignet sich vor allem der Plattenapparat nach POENSGEN, der als „Einplattengerät" in Abb. 241 dargestellt ist. Er besteht aus der Kühlplatte K, die von Wasser oder Kühlsole durchflossen wird, der plattenförmigen Versuchsprobe P und der daraufliegenden Heizplatte H, die meist elektrisch beheizt wird. Um störende Randeffekte auszuschalten, ist der Heizkörper von einer Schutzheizung H' in geringem Abstand allseitig umgeben und auch die Probe durch einen aus dem Probenmate-

rial bestehenden Schutzring P' abgeschirmt. Von besonderem Einfluß auf die Meßgenauigkeit ist ferner die Erfüllung der Forderung, daß die vom Heizer H erzeugte Wärmeleistung nur die Versuchsprobe durchströmt. Zu diesem Zweck wird in geringem Abstand von H eine zweite Heizplatte D aufgelegt, deren Temperatur so eingestellt wird, daß Ober- und Unterseite des Hauptheizers keinen Temperaturunterschied aufweisen. Auch die Schutzheizung wird so eingeregelt, daß die Temperaturdifferenz zwischen H und H' verschwindet. Die Thermoelemente zur Messung der verschiedenen Temperaturen liegen meist in Bohrungen oder Nuten von Heiz- und Kühlkörper, manchmal in Oberflächennuten der Probeplatte. Im ersteren Fall müssen isolierende dünne Luftschichten zwischen P und H bzw. K vermieden werden, um keinen Fehler bei der Messung von $T_1 - T_2$ zu begehen.

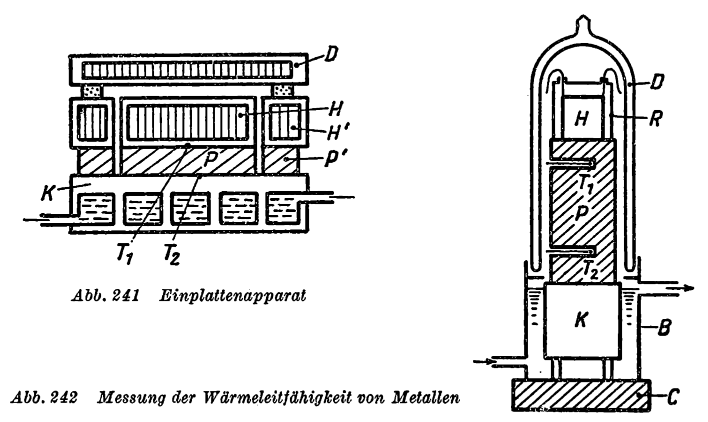


Abb. 241 Einplattenapparat

Abb. 242 Messung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen

Eine weitere Möglichkeit, Wärmeverluste der Heizplatte möglichst auszuschalten, besteht darin, eine zweite gleiche Probeplatte symmetrisch anzuordnen und auf diese eine zweite Kühlplatte zu legen (Zweiplattenapparat). Die ganze Anordnung muß durch gute thermische Isolation wie Korkmehl oder Kieselgur gegen Wärmeverluste an die Umgebung geschützt werden. Der Schutzheizkörper H' darf den Heizer H nicht berühren und muß ebenfalls durch eine dünne isolierende Schicht von diesem getrennt sein.

Dieses Meßverfahren wird vor allem bei Wärmeisolierstoffen angewandt (*468*, *638*); über eine Anordnung zur Verkürzung der Versuchszeiten in diesem Apparat berichtet Oswald (*711*). Jaeger und Beek (*464*) geben Korrekturen an, die sich bei kreisförmigen Probeplatten und einer Heizplatte mit kleinerem Durchmesser als diese ergeben. Van der Held (*388*) diskutiert die im Zweiplattenapparat zu beachtenden Korrekturen.

Für die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von Metallen und anderen gut wärmeleitenden Stoffen hat Jakob (*466*) eine Meßanordnung konstruiert, die vereinfacht in Abb. 242 wiedergegeben ist. Der zylindrische Probekörper P mit den im Abstand δ in feinen Bohrungen eingebrachten Thermoelementen T_1 und T_2 ruht auf einem isoliert aufgestellten Metallzylinder K, der von Kühlwasser umflossen wird. Zu diesem Zweck ist ein Kühlbehälter B vorgesehen,

der auf einer isolierenden Unterlage C steht. Auf die obere ebene Stirnfläche des Probekörpers ist der metallische Heizkörper H aufgesetzt, der elektrisch beheizt und von einem Schutzbecher R umgeben wird. Über Heizkörper und Probe ist ein eng passendes DEWAR-Gefäß D gestülpt, um Wärmeverluste durch Strahlung und Konvektion zu verringern, die bei normalen Temperaturen bis zu 80°C 0,5% nicht übersteigen.

Bei tiefen Temperaturen werden ähnliche Methoden angewandt, die genauer in § 5.26 beschrieben werden.

5.232 Zylindermethode

Bei diesem Verfahren wird die Meßprobe als Hohlzylinder ausgebildet, der innen von einem zylindrischen elektrischen Heizkörper erwärmt wird. Um die Randeinflüsse klein zu halten, muß die Probe im Verhältnis zum Durchmesser genügend lang sein. Am sichersten geht man, wenn eine Schutzheizung angebracht wird, die einen axial gerichteten Wärmefluß unterbindet (Abb. 243). Zu diesem Zweck wird die zylindrische Hauptheizung H durch zwei Hilfsheizkörper H' und H'' und ebenso der Kühlmantel K durch Kühlringe K' und K'' ergänzt, die nur einen geringen Abstand von H bzw. K besitzen. Zur Messung des Temperaturgefälles werden am Heizkörper außen und an der Innenseite des Kühlmantels Thermoelemente T_1 und T_2 angebracht. Die gesuchte Wärmeleitfähigkeit berechnet sich dann nach Gleichung (5/15) aus der Beziehung

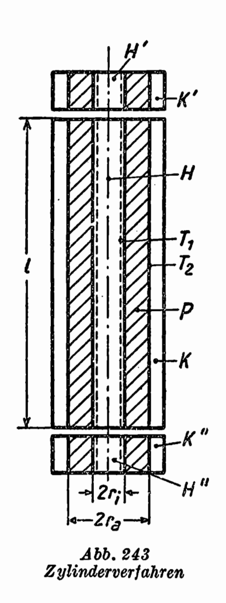


Abb. 243
Zylinderverfahren

$$\lambda = \frac{\dot{Q} \ln \frac{r_a}{r_i}}{2\pi l (T_1 - T_2)}, \qquad (5/15\text{b})$$

wenn l die Länge der Hauptheizung H und r_a bzw. r_i Außen- und Innenradius des Probekörpers sind.

Diese Methode eignet sich sowohl für hohe Temperaturen, wobei zweckmäßig der Heizkörper innen angeordnet wird, als auch für tiefe Temperaturen, wenn das Innenrohr als Kühler ausgebildet und mit flüssiger Luft oder Wasserstoff gefüllt wird. POWELL (*744*) hat mit diesem Verfahren die Wärmeleitfähigkeit von Metallen bestimmt, wobei mehrere Hohlzylinder von 11 mm Innen- und 60 mm Außendurchmesser auf den zentralen Heizkörper aufgereiht wurden und außen ein Stahlrohr als Kühlkörper diente.

Für pulverförmige Stoffe und verfestigte Gase läßt sich diese Methode in der Weise abwandeln, daß als Wärmequelle ein in Rohrmitte ausgespannter Heizdraht verwendet wird.

5.233 Kugelverfahren

Das Kugelverfahren besitzt gegenüber den in § 5.231 und 5.232 beschriebenen Methoden den Vorteil, daß eine vollkommene Symmetrie erreicht wird und praktisch keine Wärmeverluste auftreten. Nachteilig ist für Festkörperunter-

suchungen die schwierige Herstellung der Halbkugelschalen und das Anbringen der Thermolötstellen; es wird daher meist für die Untersuchung von pulverförmigen oder gekörnten Isolierstoffen herangezogen (s. auch § 5.33); NUSSELT hat zu diesem Zweck Kupferkugeln von 30 und 15 cm Durchmesser verwendet. Nach Gleichung (5/19) ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit aus

$$\lambda = \frac{r_a - r_i}{4\pi\, r_a r_i} \cdot \frac{\dot{Q}}{T_1 - T_2}. \tag{5/19a}$$

Dieses Verfahren, das sich besonders auch für hohe Temperaturen (s. § 5.27) eignet, gibt natürlich die mittlere *Wärmeleitfähigkeit* zwischen T_1 und T_2 wieder; wird die Außenkugel durch feste Kohlensäure oder flüssige Luft gekühlt, läßt es sich auch für tiefe Temperaturen verwenden.

5.234 Vergleich von elektrischer und thermischer Leitfähigkeit

Dieses zuerst von KOHLRAUSCH vorgeschlagene Verfahren geht von der stationären Lösung der Differentialgleichung (5/5) für das eindimensionale Problem aus, für die folgende Ausgangsgleichung gilt

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \cdot \lambda + q = 0. \tag{5/6a}$$

Die Größe q stellt darin die in der Volumeneinheit und pro Sekunde erzeugte Wärmemenge dar, die im vorliegenden Fall elektrisch aufgebracht wird. Zu

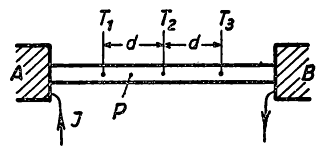


Abb. 244 KOHLRAUSCH-Methode

diesem Zweck wird, wie in Abb. 244 dargestellt ist, durch den Probestab P, dessen Enden z. B. durch Flüssigkeitsbäder A, B auf gleiche Temperatur gehalten werden, ein konstanter Strom I geschickt. Durch ein Schutzrohr oder einen Vakuummantel soll die Staboberfläche möglichst gut gegen radiale Wärmeabgabe geschützt werden. Im stationären Zustand stellt sich durch die in der Volumeneinheit erzeugte Wärmemenge $q = \frac{I^2}{F^2 \cdot \varkappa}$ ($\varkappa$ elektrische Leitfähigkeit, F Stabquerschnitt) eine symmetrische Temperaturverteilung mit einem Maximum in Stabmitte ein. Wird nun mit Hilfe von Thermoelementen, die in feinen Bohrungen angebracht sind, sowohl in der Stabmitte *2* als auch symmetrisch zu dieser an den Stellen *1* und *3* die Temperatur gemessen und daraus die Temperaturdifferenz $\vartheta = T_2 - \frac{1}{2}(T_1 + T_3)$ berechnet, so ergibt sich die gesuchte Wärmeleitfähigkeit aus

$$\lambda = \frac{\varkappa}{8} \cdot \frac{U^2}{\vartheta}, \tag{5/21}$$

wobei U die gemessene elektrische Potentialdifferenz zwischen den Punkten *1* und *3* ist, deren gegenseitiger Abstand $2d$ beträgt. Kennt man außerdem die Stromstärke I, so findet man die *elektrische* Leitfähigkeit $\varkappa$ aus

$$\varkappa = \frac{2d}{F} \cdot \frac{I}{U}. \tag{5/22}$$

Nach MEISSNER (*624*) läßt sich dieses Verfahren, bei dem nach Gleichung (5/21) Gestalt und Größe des Probestabes unwesentlich sind, auch für die Messung an dünnen Stäbchen verwenden. Bei zwei verschiedenen Belastungsstromstärken I' und I'' werden die Widerstände R' und R'' bestimmt, die den Spannungen U' und U'' entsprechen. Kennt man ferner den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes $\beta = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$, so findet man die gesuchte thermische Leitfähigkeit aus

$$\lambda = \frac{\varkappa\beta}{12} \cdot \frac{U''^2 \cdot R'' - U'^2 \cdot R'}{R'' - R'}. \tag{5/23}$$

Diese Methode ist auch für *dünne* Drähte anwendbar, die axial in einem engen Metall- oder Glasrohr ausgespannt werden, das sich in einem Flüssigkeitsbad befindet. Durch Messung des elektrischen Widerstandes bei der Badtemperatur und bei evakuiertem Schutzrohr sowie der zugehörigen Heizstromstärken läßt sich die Wärmeleitfähigkeit des Drahtes ermitteln (*584*).

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von elektrischer zu thermischer Leitfähigkeit, bei der die radiale Wärmeströmung in einem zylindrischen Probestab untersucht wird, ist besonders für *hohe Temperaturen* geeignet und wird in § 5.27 besprochen. Dies von POWELL und HICKMAN (*749*) angegebene Verfahren gestattet, den thermischen Widerstand *metallischer Aufdampfschichten und Niederschläge* zu bestimmen.

5.24 *Nichtstationäre Methoden*

5.241 ÅNGSTRÖM-Methode

ÅNGSTRÖM hat 1861 ein Meßverfahren angegeben, bei dem die Mitte des Probestabes periodisch beheizt wurde und die Wärmeleitzahl aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Temperaturwellen berechnet werden konnte. Diese nichtstationäre Methode besitzt gegenüber den besprochenen stationären Verfahren den Vorteil, daß die Meßzeit wesentlich verkürzt werden kann und nicht abgewartet werden muß, bis sich die stationäre Temperaturverteilung eingestellt hat. Dieser Faktor spielt eine ausschlaggebende Rolle bei der Untersuchung feuchter Isolationsmaterialien, deren Feuchtigkeitsgehalt sich mit der Zeit ändert.

Weitere Vorteile des dynamischen Verfahrens beruhen darauf, daß die Güte des thermischen Kontaktes zwischen Probe und Wärmequelle keine Rolle spielt, die Wärmeverluste nicht berücksichtigt werden müssen, die *Temperaturleitzahl a* sich nur innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs ergibt und Meßproben von nur geringen Abmessungen erforderlich sind. Allerdings liefert die

dynamische Methode die *Temperaturleitzahl* $a = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma}$ (s. § 5.21) und kann daher auch zur Messung der spezifischen Wärme c herangezogen werden.

Die theoretische Behandlung dieses Meßproblems geht von der Gleichung (5/4) aus und liefert für den einfachsten und am häufigsten angewandten eindimensionalen Fall die Beziehung

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t} + C \cdot T, \qquad (5/24)$$

wobei der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (5/24) den Wärmeaustausch durch Strahlung berücksichtigt. Bei diesem Meßverfahren (s. Abb. 245) wird ein Ende ($x = 0$) des dünnen Probestabes P mit einem Heizer H versehen, dessen Temperatur periodisch mit der Zeit schwankt, während das andere Ende ($x \to \infty$) auf konstanter Temperatur gehalten wird. Die Temperatur

Abb. 245 ÅNGSTRÖM-Verfahren

an jeder Stelle x ändert sich periodisch mit der Zeit und derselben Periode $\tau = \frac{2\pi}{n \cdot \omega}$ wie für $x = 0$ und kann daher durch die FOURIER-Summe

$$T(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n \cos(n\omega t) + Q_n \sin(n\omega t) \qquad (5/25)$$

ausgedrückt werden. Die unbekannten Koeffizienten $P_n(x)$ und $Q_n(x)$ sind durch die gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} a \frac{\partial^2 P_n}{\partial x^2} - C P_n &= n\omega Q_n, \\ a \frac{\partial^2 Q_n}{\partial x^2} - C Q_n &= -n\omega P_n \end{aligned}\right\} \qquad (5/26)$$

bestimmt. Löst man diese Gleichungen nach P_n und Q_n auf und berücksichtigt die Grenzbedingungen, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} P_n(x) &= A_n e^{-\alpha_n x} \cos(\beta_n x - \delta_n), \\ Q_n(x) &= A_n e^{-\alpha_n x} \sin(\beta_n x - \delta_n), \end{aligned}\right\} \qquad (5/27)$$

worin A_n und δ_n willkürliche Konstanten und

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \sqrt{\frac{1}{2a}\left(\sqrt{C^2 + n^2\omega^2} + C\right)}, \\ \beta_n &= \sqrt{\frac{1}{2a}\left(\sqrt{C^2 + n^2\omega^2} - C\right)} \end{aligned} \qquad (5/28)$$

bedeuten. Setzt man daraus für P_n und Q_n die Werte in Gleichung (5/25) ein so findet man

$$T(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{-\alpha_n x} \cos(n\omega t - \beta_n x + \delta_n). \tag{5/29}$$

Für eine sinusförmige Temperaturänderung für $x = 0$, d.h. $T(0, t) = A_0 + A_1 \cos(\omega t + \delta_1)$, ergibt sich als allgemeine Lösung der Ausdruck

$$T(x, t) = A_0 e^{-\alpha_0 x} + A_1 e^{-\alpha_1 x} \cos(\omega t - \beta_1 x + \delta_1). \tag{5/30}$$

Diese Temperaturschwingungen breiten sich längs der Stabachse mit der Geschwindigkeit

$$v = \frac{\omega}{\beta_1} = \frac{2\pi}{\tau} \sqrt{\frac{2a}{\sqrt{C^2 + \frac{4\pi^2}{\tau^2}} - C}} \tag{5/31}$$

aus, wobei ihre Amplitude für verschiedene Abstände x_1 und x_2 im Verhältnis $d = \frac{e^{-\alpha_1 x_1}}{e^{-\alpha_1 x_2}} = e^{\alpha_1 (x_2 - x_1)} = e^{\alpha_1 L}$ abnimmt, wenn $L = x_2 - x_1$ (s. Abb. 245) den Abstand zweier Meßstellen bedeutet. Das *logarithmische Dekrement* (s. Bd. I/1, S. 161) ergibt sich dann zu

$$\ln d = \alpha_1 L = L \sqrt{\frac{\sqrt{C^2 + \frac{4\pi^2}{\tau^2}} + C}{2a}}. \tag{5/32}$$

Die obigen Gleichungen erlauben nach zwei Verfahren die gesuchte Größe a zu ermitteln und die unbekannte Strahlungskonstante zu eliminieren.

Nach KING (*541*) werden bei zwei verschiedenen Frequenzen $\omega_1 = \frac{2\pi}{\tau_1}$ bzw. $\omega_2 = \frac{2\pi}{\tau_2}$ experimentell die Ausbreitungsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 gemessen und durch Einsetzen in Gleichung (5/31) die Größe C eliminiert. Es ergibt sich daraus für a die Beziehung

$$a = \frac{\tau_1 \tau_2 v_1 v_2}{4\pi} \sqrt{\frac{v_1^2 - v_2^2}{\tau_2^2 v_2^2 - \tau_1^2 v_1^2}}. \tag{5/33}$$

Nach einer zweiten Methode (*884*) werden zur Elimination der Strahlungskonstanten C die Amplitudendekremente d_1 und d_2 für zwei verschiedene Perioden τ_1 und τ_2 bei sinusförmiger Erregung bestimmt. Aus Gleichung (5/32) findet man die gesuchte Größe a zu

$$a = \frac{\pi L^2}{\tau_1 \ln d_1 \cdot \ln d_2} \sqrt{\frac{c^2 - b^2}{b^2 - 1}}, \tag{5/34}$$

worin $c = \frac{\tau_1}{\tau_2}$ und $b = \frac{\ln d_2}{\ln d_1}$ sind.

5.242 Verbesserte ÅNGSTRÖM-Methode

Die beiden besprochenen Auswertmethoden erfordern eine längere Meßzeit, in der die Meßprobe bei den verschiedenen Heizperioden in das Gleichgewicht kommt. Daraus können Meßfehler resultieren, wenn sich inzwischen die Abstrahlungsverhältnisse geändert haben oder thermische Erholung des Materials eingetreten ist.

Von SIDLES und DANIELSON (*853*) ist das ursprüngliche Verfahren in der Weise abgeändert worden, daß bei einer einzigen Temperaturfrequenz *gleichzeitig* das Amplitudendekrement und die Ausbreitungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Aus den Gleichungen (5/32) und (5/31) ergibt sich

$$\alpha_1 = \ln \frac{d}{L}, \quad \beta_1 = \frac{\omega}{v} \tag{5/35}$$

und aus Gleichung (5/28)

$$\alpha_1 \beta_1 = \frac{\omega}{2a}. \tag{5/36}$$

Daraus folgt unter Berücksichtigung von Gleichung (5/35)

$$a = L \frac{v}{2} \ln d. \tag{5/37}$$

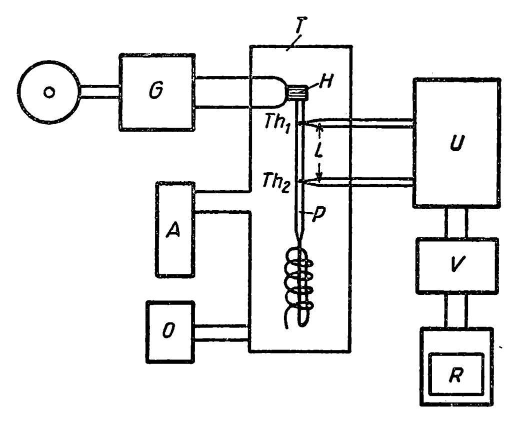


Abb. 246 Blockschema zur Messung der thermischen Leitfähigkeit mittels Temperaturwellen

Dieses Auswertverfahren weist den Vorteil auf, daß es nicht explizit die Periode der Temperaturschwingung enthält und die geringere Anzahl von Meßgrößen eine genauere Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit erlaubt.

In Abb. 246 ist das Blockschema der Versuchsanordnung dargestellt. Die Meßprobe P von etwa 3 mm Durchmesser und 50 cm Länge (wovon der größte Teil aufgewendelt ist) befindet sich in einem gut evakuierten (10^{-4} Torr) Thermostaten T, der für Messungen bei höheren Temperaturen mit einem mehrfachen Strahlungsschutz versehen ist. Am freien Ende des Probestabes ist das

Heizelement H befestigt, das aus dünnem Chromnickeldraht besteht und bei 2,5 cm Länge nur einen Durchmesser von 1,6 mm besitzt. Im gegenseitigen Abstand L von einigen Zentimetern sind zwei dünndrähtige Thermoelemente Th_1 und Th_2 in feinen Bohrungen angebracht, um die Ausbreitungsgeschwindigkeit v und den Amplitudenabfall feststellen zu können. Die sinusförmige Temperaturänderung bei $x = 0$ wird durch einen von einem stark untersetzten Motor angetriebenen Generator G erzeugt, der im wesentlichen aus zwei Drehpotentiometern besteht, die gegensinnig verdreht werden. Die maximale Heizleistung beträgt etwa 0,5 W und liefert eine Temperaturamplitude von etwa 1°C. Die von den Elementen gelieferte Thermospannung wird durch den Umschalter U wahlweise an den Gleichspannungsverstärker V gelegt, dessen Ausgangsspannung das Registriergerät R kontinuierlich aufzeichnet. Hochvakuumanlage A und elektrische Beheizung O des Thermostaten vervollständigen die Meßanlage. Der Meßvorgang geht in der Weise vor sich, daß nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts zunächst einige Perioden der von Th_1 aufgenommenen Temperatur aufgezeichnet werden und unmittelbar nach dem Erreichen eines Maximums auf Th_2 umgeschaltet wird. Da die Heizperiode ($\tau = 100$ s) wesentlich länger als die Laufzeit zwischen Th_1 und Th_2 ist, kann aus der Phasenverschiebung des nächstfolgenden Maximums die Geschwindigkeit v entnommen werden.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde die Temperaturleitfähigkeit von *Kupfer*, *Nickel* und *Thorium* zwischen 30 und 500°C untersucht. Es konnte durch Vergleichsversuche festgestellt werden, daß Abweichungen von der exakten Sinusform der Temperaturwelle nur in geringem Maße das Meßergebnis beeinflussen.

In ähnlicher Weise wurde von Bosanquet und Aris (*96*) die thermische Leitfähigkeit von Metallen gemessen und festgestellt, daß bei Anwendung von periodischen Rechteckimpulsen bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nur ein Fehler von etwa 7% auftritt.

5.243 Nichtstationäre Meßverfahren für Platten

Dieser Methode liegt die Lösung der allgemeinen Differentialgleichung (5/5) für den Fall einer ebenen, homogenen Platte der Dicke D zugrunde, deren Fläche $x = 0$ bei $t = 0$ plötzlich beheizt wird, während der Wärmefluß durch die andere Begrenzungsebene $x = D$ zu jeder Zeit Null sein soll (*34*). Es ergibt sich gegenüber dem Temperaturgleichgewicht zur Zeit $t = 0$ in der Ebene $x = D$ ein Temperaturanstieg entsprechend der Beziehung

$$T = q\frac{a}{\lambda}\left[\frac{2}{\pi^2}\left(e^{-mt} - \frac{1}{4}e^{-4mt} + \frac{1}{9}e^{-9mt} - \cdots\right) + \frac{mt}{\pi^2} - \frac{1}{6}\right], \qquad (5/38)$$

wenn q der Wärmefluß in cal/cm² · s, und $m = \dfrac{\pi^2 a}{\lambda^2}$ (s⁻¹) sind.

Nach dem Vorschlag von Clarke und Kingston (*140*) lassen sich die Randbedingungen in einer Versuchsanordnung verwirklichen, die in Abb. 247 wiedergegeben ist. Das zu untersuchende Material wird in Form ebener Platten P aufgestapelt, wobei als flächenförmige Wärmequelle eine dünne Heizfolie H mäanderförmig zwischen die Platten gelegt wird. Um den zeitlichen Temperatur-

verlauf für $x = D$ nach Gleichung (5/38) verfolgen zu können, werden symmetrisch zwischen den beheizten Querschnitten Thermoelemente oder Widerstandsthermometer *Th* angebracht. Nach dieser Methode hat PARSONS (*720*) die Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme von einigen Isolierstoffen gemessen, wobei ähnlich wie beim Zweiplattenapparat (s. § 5.231) ein Schutzring

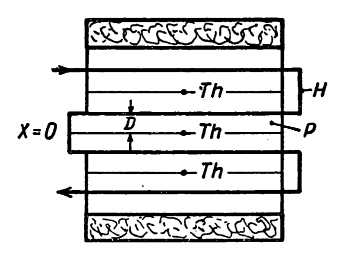


Abb. 247 Nichtstationäres Plattenverfahren

zur Vermeidung von Wärmeverlusten angebracht wurde, der gleichfalls durch eine gefaltete Metallfolie beheizt werden konnte. Als Heizelement eignet sich dünne *Konstantan*-Folie, deren elektrischer Widerstand sich nicht merklich mit der Temperatur verändert. Die in den Ebenen $x = D$ angeordneten Kupfer- und Konstantan-Thermoelemente *Th* waren hintereinandergeschaltet; die Thermospannung wurde mit Hilfe eines Photozellenkompensators (s. § 1.353) verstärkt und in einem Schreiber registriert. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts werden z. B. bei der Untersuchung von Baustoffen für eine einzelne Messung nur etwa 2 Min. benötigt.

5.244 Nichtstationäre Methode für Zylinder

EUCKEN und ENGLERT (*260*) haben für spezielle Stoffe (feste Kohlensäure, festes Benzol) ein nichtstationäres Meßverfahren angewandt, bei dem das Heizelement aus dünnem Platindraht von der zylindrischen Versuchsprobe umgeben ist. Nachdem die Anordnung auf konstante Temperatur gebracht ist, wird bei $t = 0$ der Platindraht mit konstanter Leistung q elektrisch beheizt und gleichzeitig aus dem Widerstand die Temperatur T ermittelt. Betragen zu den Zeiten t_1 und t_2 die Temperaturen T_1 und T_2, so ergibt sich die gesuchte Wärmeleitfähigkeit aus der Beziehung

$$\lambda = \frac{\dot{q}}{4\pi(T_2 - T_1)} \ln \frac{t_2}{t_1} . \tag{5/39}$$

Für komplizierte geometrische Anordnungen lassen sich nach TRAUPEL (*932*) mit Hilfe des Superpositionsprinzips instationäre Wärmeleitungsvorgänge behandeln.

5.25 *Spezielle Verfahren für Isolationsstoffe, Wärmeflußmesser*

Wie bereits in § 5.23 erwähnt wurde, eignen sich die mit stationärem Wärmefluß arbeitenden Methoden auch für die Untersuchung schlecht wärmeleitender Materialien. Besondere Bedeutung kommt dem Plattenapparat zu, der bei Be-

achtung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln genaue Resultate liefert, jedoch eine lange Versuchsdauer beansprucht. Von MÖHRKE (*661*) sind mit dem Einplattenapparat *Torfplatten*, *Styroflex*, *Vinidur* und *Alfol*-Isolierschichten bei Zimmertemperatur und verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt untersucht worden. Von ERMAKOW und SOSCHKO (*252*) wird ein Plattenapparat kleiner Abmessungen für Proben von nur 1 cm³ Volumen angegeben, der nach dem Prinzip der Abb. 242 funktioniert und leicht transportabel ist. PAEMEL (*713*) hat mit der Zylindermethode verschiedene poröse Isolierstoffe, wie *Vermiculit*, *Brelit* und *Iporka* (expandierter Schaum aus synthetischem Harz) bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck des Füllgases (Luft) untersucht. Von KUNZE (*573*) wird für die Untersuchung von Faserstoffplatten ein vereinfachter Zweiplattenapparat benutzt, bei dem die „Heizplatte" lediglich aus dem Heizdraht aus Kupfer besteht. Die erzielbare Genauigkeit beträgt etwa 10%.

SOMERS und CYPHERS (*876*) haben eine Analyse der Meßfehler durchgeführt, die bei der Untersuchung von Isolierstoffen im Zweiplattenapparat dadurch auftreten, daß gewöhnlich der Wärmeübergang zwischen den Schutzplatten und den Seitenflächen der Versuchsplatten unberücksichtigt bleibt. Für zwei Versuchsanordnungen (quadratische und runde Versuchsplatten) wird in Abhängigkeit vom Verhältnis der Dicke der Versuchsprobe zur Kantenlänge bzw. zum Durchmesser der Heizplatte der Maximalwert des Korrektionsfaktors angegeben.

Ebenfalls mit dem Zweiplattenapparat haben PRINS, SCHENKE und SCHRAM (*756*) die Wärmeleitung von *Pulvern* in verschiedener Gasatmosphäre bei geringen Drücken gemessen. Über Ergebnisse siehe § 5.28.

Von KATAN (*506*) sind poröse Stoffe im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit für tiefe Temperaturen untersucht worden, wobei der Gasdruck variiert wurde. Ähnliche Untersuchungen haben BRODLEY (*111*) an Isolierstoffen und SCHALLAMACH (*820*) bei Wärmeleitfähigkeitsmessungen an *Gummi* bei tieferen Temperaturen durchgeführt.

5.251 Nichtstationäre Verfahren für Isolierstoffe

Wie bereits in § 5.243 erwähnt wurde, haftet den stationären Methoden bei der Untersuchung von Isolationsmaterialien der Nachteil der langen Versuchszeit an, da das Temperaturgleichgewicht abgewartet werden muß. Um den Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes auf das Wärmeleitvermögen studieren zu können, sind daher die nichtstationären Verfahren vorzuziehen. Für plattenförmige Versuchsproben eignet sich die von PARSONS (*720*) angegebene Methode.

Für pulverförmige Isolierstoffe haben KAYAN und GLASER (*507*) die in Abb. 248 dargestellte Versuchsanordnung verwandt. Das Meßgefäß A stellt einen Hohlzylinder dar, dessen doppelwandiger Mantel durch einen Flüssigkeitsthermostaten B auf konstante Temperatur gehalten wird. In der Zylinderachse ist der Konstantandraht H als Heizquelle angebracht; durch ein Chromel-Konstantan-Thermoelement Th wird in einem bestimmten Abstand von H die Temperatur gemessen. Um Heizdraht und Thermoelement in festem Abstand zueinander und H in der Rohrachse zu halten, werden diese durch dünne

Glimmerscheiben G mit zwei Bohrungen gefädelt. Der Heizdraht wird bei $t = 0$ an die Akkumulatorenbatterie E geschaltet und mit konstanter Heizleistung betrieben. Die Thermospannung des Elementes Th wird zunächst gegen die Ausgangstemperatur mit Hilfe des Kompensators K abgeglichen und während der Heizzeit durch den Schreiber S aufgezeichnet, dem der Gleichspannungsverstärker V vorgeschaltet ist. Aus dem registrierten, exponentiellen Temperaturanstieg ergibt sich die gesuchte Wärmeleitzahl zu

$$\lambda = \frac{\dot{q}}{4\pi} \cdot \frac{\ln \frac{t_2}{t_1}}{T_2 - T_1}, \tag{5/40}$$

wenn $\dot{q}$ die pro cm Heizerlänge entwickelte Heizleistung und T_1 bzw. T_2 die zur Zeit t_1 bzw. t_2 gemessenen Temperaturen sind.

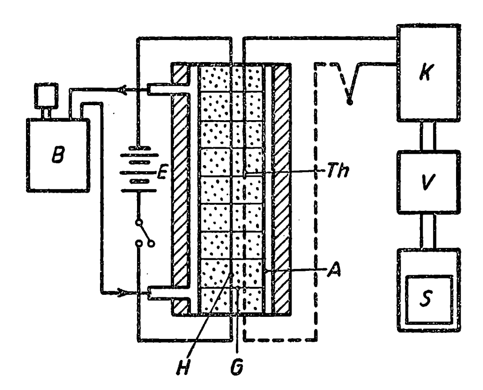


Abb. 248 Nichtstationäres Verfahren für Isolierstoffe

Dieses Verfahren eignet sich vor allem zur Untersuchung pulverförmiger oder granulierter Isolierstoffe, die schichtweise in das zylindrische Meßgefäß eingefüllt werden. Die Verfasser haben damit den Einfluß des Füllgases auf die Wärmeleitungseigenschaften von *Celit* gemessen.

5.252 Wärmeleitung anisotroper Kristalle

Die thermische Leitfähigkeit anisotroper Kristalle hängt von der Orientierung der Kristallachse zum Wärmestrom ab; sie kann nach der Stäbchenmethode (s. § 5.22) gemessen werden, wobei die Richtung der Kristallachse mit optischen Methoden bestimmt wird.

Für Übersichtsmessungen wird oft die von SÉNARMONT stammende Methode benutzt, bei der aus dem Kristall in der gewünschten Kristallrichtung ein dünnes Plättchen geschnitten wird. Die Oberfläche dieser Probe wird mit einer dünnen Schicht von *Wachs* oder *Elaidinsäure* überzogen und punktförmig mit Hilfe eines zugespitzten Heizstabes erwärmt. Der Überzug schmilzt ausgehend von der Berührungsstelle auf einer Fläche, deren Grenzen durch die

Isotherme des Schmelzpunktes von Wachs gegeben ist; aus der Form der Isothermen erkennt man die verschiedene thermische Leitfähigkeit in den Richtungen parallel zur Plattenfläche. Bei einer Spaltungsfläche von *Glimmer* oder einer parallel zur optischen Achse geschnittenen *Quarz*platte ergibt sich eine Ellipse, wie in Abb. 249 dargestellt ist. Platten aus regulären Kristallen wie *Steinsalz* und *Flußspat* ergeben eine kreisförmige Schmelzfläche. Spezielle Zahlenangaben werden in § 5.28 gemacht.

POWELL (*748*) hat diese Methode abgewandelt und an Stelle von Wachs die Kondensation von Tau oder die Sublimation von Reif beobachtet.

5.253 Wärmeflußmesser (*352*)

In vielen Fällen ist nach dem Zusammenbau einer Versuchsanlage oder eines klimatisierten Raumes der thermische Widerstand des Baumaterials zu bestimmen. Hierzu gehört auch die Messung der Wärmeverluste von Behältern oder Rohrleitungen, von Kesselmauerwerk oder Isolierwänden von Kühlräumen; auch bei technisch-physikalischen Apparaten, wie Thermostaten, Hochtemperaturöfen usf., ist oft eine nachträgliche Messung der Isolationsgüte erwünscht.

Die Konstruktion eines Wärmeflußmessers beruht auf Gleichung (5/1a), aus der sich für das ebene Problem die Beziehung

$$\frac{q}{F} = \lambda \operatorname{grad} T \qquad (5/41)$$

ergibt, wenn $\frac{q}{F}$ die im stationären Zustand durch 1 cm² Oberfläche strömende Wärmemenge angibt. Nach dem Grundgesetz des Wärmedurchgangs ist diese *Wärmestromdichte* der *Wärmedurchgangszahl* k und dem Temperaturgefälle $T_a - T_b$ proportional, d.h.

$$\frac{q}{F} = k(T_a - T_b), \qquad (5/42)$$

wenn T_a und T_b die Temperaturen zu beiden Seiten der Isolationswand sind. Die Wärmedurchgangszahl k setzt sich bekanntlich aus den Wärmeübergangszahlen α_a und α_b zu beiden Seiten der D (cm) dicken Wand mit der Wärmeleitfähigkeit λ in folgender Weise zusammen:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_a} + \frac{D}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_b}. \qquad (5/43)$$

Wird, wie in Abb. 250 angedeutet ist, zur Messung des Wärmestroms auf die Wand W eine dünne Platte P von der Dicke d und der Wärmeleitfähigkeit λ' aufgelegt, so verändert sich damit die Wärmedurchgangszahl, die bei konstanter Temperaturdifferenz $T_a - T_b$ der Wärmestromdichte proportional ist. Es ergibt sich

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{\alpha_a'} + \frac{D}{\lambda} + \frac{d}{\lambda'} + \frac{1}{\alpha_b}. \qquad (5/44)$$

Hierin ist α_a' die Wärmeübergangszahl an der äußeren Oberfläche des Wärmeflußmessers. Der Wärmefluß durch die von der Meßplatte bedeckte Fläche,

$$\frac{q'}{F} = k'(T_a - T_b)\,, \tag{5/45}$$

wird also bei unveränderter Wärmeübergangszahl an der Außenwand ($\alpha_a = \alpha_a'$) infolge des zusätzlichen Wärmewiderstandes der Meßplatte kleiner als $\frac{q}{F}$ sein. Um den Meßfehler, der sich daraus errechnet, klein zu halten, muß also $d \ll D$ und $\lambda' > \lambda$ sein, was eine empfindliche Bestimmung der zwischen Vorder- und Rückseite des Wärmeflußmessers herrschenden Temperaturdifferenz

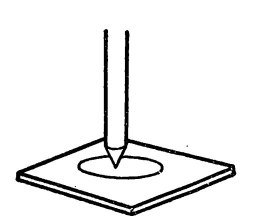


Abb. 249 Methode nach SÉNARMONT

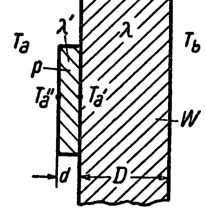


Abb. 250 Schema des Wärmeflußmessers

$T_a'' - T_a'$ erfordert. Den gesuchten Wärmestrom $\frac{q}{F}$ ohne aufgelegte Meßplatte erhält man mit den obigen Beziehungen zu

$$\frac{q}{F} = \frac{1}{\frac{F}{q'} - \frac{d}{\lambda'} \cdot (T_a - T_b)}. \tag{5/46}$$

Da sich $\frac{q'}{F}$ andrerseits nach Gleichung (5/41) aus der Temperaturdifferenz $(T_a - T_a')$ und der Wärmeleitzahl λ' der Meßplatte berechnen läßt, findet man schließlich

$$\frac{q}{F} = \frac{\lambda'}{d\left(\frac{1}{T_a'' - T_a'} - \frac{1}{T_a - T_b}\right)}. \tag{5/47}$$

Diese rechnerischen Überlegungen gelten nur für gleiche Wärmeübergangszahlen $\alpha_a = \alpha_a'$, was sicherlich bei normalen und tiefen Temperaturen gerechtfertigt ist. Bei höheren Außentemperaturen, wie sie bei elektrischen Heizöfen oder Hochdruckdampfleitungen auftreten, kann die äußere Wärmeübergangszahl α_a, in der auch die Wärmeabstrahlung enthalten ist, merklich durch die Meßplatte verändert werden, vor allem, wenn die Wand metallisch blank ist und der Wärmeflußmesser einen größeren Strahlungskoeffizienten besitzt.

Bei Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung des Wärmedurchgangs durch schlechtleitende Wände bei kleinem Temperaturunterschied $T_a - T_b$ ergeben sich aus Temperaturschwankungen an der äußeren Oberfläche von P

Meßfehler. Nach dem Vorschlag von SCHMIDT (*827*) lassen sich diese Schwierigkeiten durch Einführen einer „Dämpfungsschicht" verhindern, die aus einer zusätzlichen dünnen, schlecht wärmeleitenden Schicht besteht, die auf die eigentliche Meßplatte zu beiden Seiten geklebt wird. Der *SCHMIDTsche Wärmeflußmesser* (Abb. 251) besteht aus einer 2 mm starken Gummiplatte P ($\lambda' = 4 \cdot 10^{-4}$ cal/s cm °C), um die eine aus Eisen- und Konstantandrähten bestehende Thermosäule mit den Lötstellen T_a' und T_a'' mehrfach gewickelt ist, so daß die Lötstellen auf Ober- und Unterseite übereinander zu liegen kommen. Zu beiden Seiten der Gummiplatte wird als Dämpfungsschicht eine 0,5 mm dicke Schutzschicht S aus Gummileinen aufvulkanisiert. In einer gebräuchlichen Form besitzt der Gummistreifen eine Länge von etwa 60 cm und eine Breite von 6 cm, wobei die Thermosäule aus 100 Elementen besteht und einen

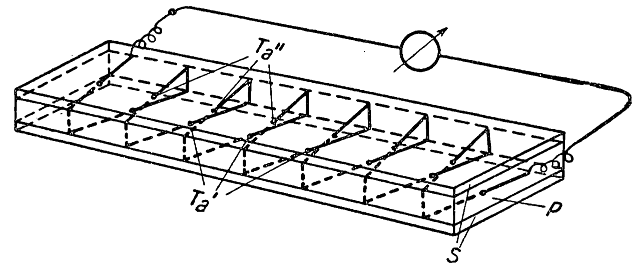


Abb. 251 Wärmeflußmesser nach SCHMIDT

Gesamtwiderstand von 50 bis 60 Ohm bei einer Drahtstärke von 0,2 mm aufweist. Die Temperaturdifferenz wird mit Hilfe eines Millivoltmeters gemessen.

Diese Form des Wärmeflußmessers erlaubt auch die Untersuchung von Rohrisolierungen, um die das Gummiband herumgewunden werden kann.

Bei neueren Konstruktionen werden oft kreisförmige Meßplatten von einigen Millimetern Dicke und einem Durchmesser von 10 cm aus Kunststoffen auf Polyvinylbasis verwendet, in welche die Thermosäule eingebettet wird. Damit lassen sich mit tragbaren Anzeigeinstrumenten noch Wärmestromdichten von 1 kcal/h m² mit guter Genauigkeit bestimmen.

Die Eichung dieser Wärmeflußmesser wird in der Weise durchgeführt, daß ähnlich wie beim Einplattenapparat (Abb. 241) in einer ebenen Anordnung die gesamte elektrisch bestimmbare Heizleistung die Meßplatte durchsetzen muß, d. h. $\frac{q}{F}$ bekannt ist.

Für die Untersuchung umfangreicher und komplizierter Isolieranordnungen und sonstiger technischer Wärmeströmungen werden gewöhnlich die Temperaturen durch eine große Anzahl von Thermoelementen gemessen, die an definierten Stellen angebracht sind. Für die Aufzeichnung und Auswertung des Temperaturverlaufs haben PRICE und TROTT (*753*) eine Mehrkanal-Registriervorrichtung angegeben, mit der 60 Thermoelemente in zwei Gruppen nacheinander durch einen Gleichspannungsverstärker mit nachgeschaltetem Linienschreiber aufgezeichnet werden können. Die Umschaltung auf die einzelnen Elemente erfolgt automatisch alle 30 Sekunden.

5.26 *Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen*

5.261 Wärmeleitfähigkeit der Nichtmetalle

Die erste Behandlung der thermischen Leitfähigkeit eines Kristalls durch DEBYE (1914) ging von der Vorstellung aus, daß Wärmeenergie durch Gitterschwingungen in Richtung des Temperaturgradienten transportiert wird, wobei durch Streuung dieser Wellen ein thermischer Widerstand entsteht. Diese einfache Vorstellung führt zu einer Beziehung

$$\lambda = \frac{1}{3} \varrho \cdot c_p \cdot l \cdot c, \tag{5/48}$$

in der ϱ die spezifische Masse, c_p die spezifische Wärme, c die Schallgeschwindigkeit sind und l eine geometrische Länge bedeutet, die vergleichbar mit der Gitterkonstanten d ist. Der thermische Widerstand sinkt mit abnehmender Temperatur zunächst wegen des Wachsens von l, nimmt aber infolge der raschen Abnahme von c_p wieder bei noch tieferen Temperaturen zu. Bei sehr tiefen Temperaturen wird l mit den Abmessungen der Versuchsprobe vergleichbar; die thermische Leitfähigkeit hängt daher unterhalb von 10°K von diesen ab. PEIERLS hat nachgewiesen, daß bei hohen Temperaturen die Leitfähigkeit der Temperatur umgekehrt proportional wird, bei tiefen Temperaturen jedoch sehr rasch wegen der Umklapp-Prozesse zunehmen soll, was an *Quarz, Diamant* und *festem Helium* tatsächlich nachgewiesen werden konnte.

Besondere Bedeutung für die Theorie haben Messungen an *festem Helium*, da dieses eine einfache Struktur besitzt und sich seine Dichte bei verschiedenen Drücken merklich ändert.

Zur Messung der thermischen Leitfähigkeit von *festem Helium* haben WEBB, WILKINSON und WILKS (*961*) die folgende, in Abb. 252 dargestellte Versuchsanordnung benutzt (s. auch *990*, *992*). Das eigentliche Meßgefäß A besteht aus einem dickwandigen Neusilberröhrchen von 6 mm Innendurchmesser und 5 cm Länge, das durch Endstücke aus Kupfer verschlossen ist und über ein Kupferrohr B mit flüssigem Helium gefüllt werden konnte. An den Rohrenden waren die beiden Widerstandsthermometer Th_1 und Th_2 aus Blei-Phosphorbronze (s. § 1.48) befestigt, um die Temperaturdifferenz zwischen den Probenenden messen zu können. Am unteren Kupferblock war ferner das Kupfergefäß E angebracht, das mit einer 100 Ohm-Heizwicklung aus Konstantan versehen war, um eine kleine Temperaturdifferenz aufrechterhalten zu können. Das Gefäß selbst konnte über eine dünne Neusilberkapillare F mit flüssigem Helium gefüllt werden und diente als Dampfdruckthermometer. Die gesamte Versuchsanordnung hing an einem Behälter C, der mit flüssigem Helium gefüllt war und auf tiefere Temperaturen abgepumpt werden konnte.

Im Versuchsrohr A wurde zunächst über B Helium kondensiert und ein Druck erzeugt, der etwas unterhalb der Schmelzkurve (s. Abb. 195) bei der eingestellten Temperatur lag. Durch Abpumpen des Kryostaten verfestigte sich das Helium in B sofort und anschließend durch Wärmeleitung auch in A. Die benutzten Widerstandsthermometer von 20 cm Länge und 50 μ Drahtdicke besaßen bei 4°K einen Widerstand von 10 Ohm, der bei 1°K auf 2 Ohm abfiel.

Durch Versuche mit dem leeren Versuchsrohr bei verschiedenen Temperaturen konnte die Wärmeleitung von A von nur wenigen Prozent gegenüber der des festen Heliums eliminiert werden. Die Versuche wurden mit Fülldrücken bis zu 135 at bei fünf verschiedenen Dichten in einem Temperaturbereich zwischen 1,2 und 2,5° K durchgeführt; in Abb. 253 sind die Ergebnisse wiedergegeben. Es ergibt sich mit abnehmender Temperatur entsprechend der Theorie ein rascher Anstieg der Wärmeleitfähigkeit, dem ein Maximum und Wiederabfall nach einem T^3-Gesetz folgen müßte.

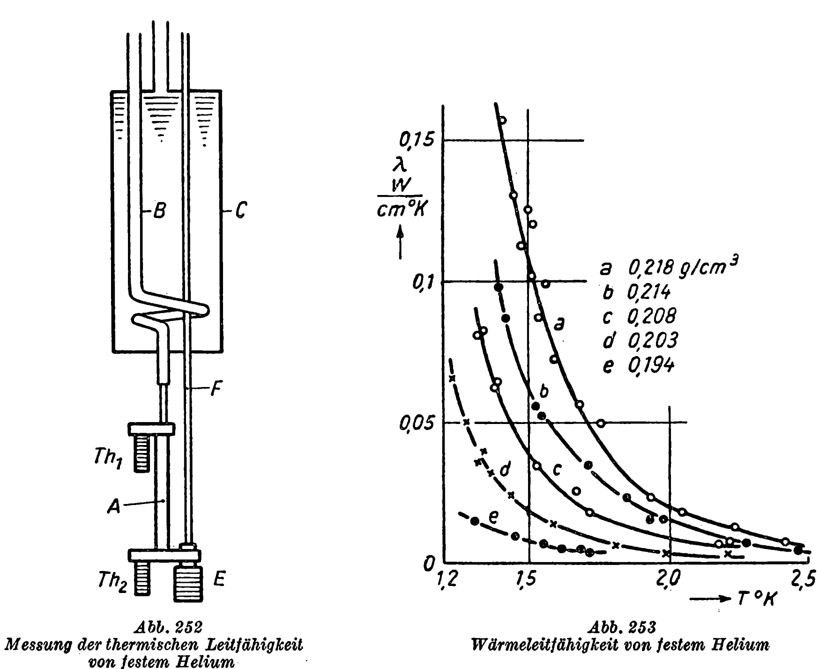


Abb. 252
Messung der thermischen Leitfähigkeit von festem Helium

Abb. 253
Wärmeleitfähigkeit von festem Helium

Da eine maximale Wärmeleitfähigkeit von einigen W/cm ° K zu erwarten ist, wurden die Versuche bei noch tieferen Temperaturen mit einer dünnen Neusilberkapillaren C (s. Abb. 254) von 0,5 mm Innendurchmesser und 2 cm Länge durchgeführt, deren Enden mit Kupferröhrchen hartverlötet wurden. Die Kapillare wurde zwischen zwei kleinen Phosphor-Bronzebehältern A und B angebracht, die mit pulverförmigem *Eisenalaun* und Heliumgas von 120 at bei Zimmertemperatur gefüllt waren. In der Kapillare wurde nach bekanntem Verfahren Helium verfestigt; mit Hilfe adiabatischer Entmagnetisierung (s. § 6) wurden die Behälter A und B auf etwa 0,2° K abgekühlt, wobei ihre Temperatur aus der magnetischen Suszeptibilität bestimmt wurde. Nach Einstellen der Gleichgewichtstemperatur wurde mit Hilfe der an A aufgebrachten Heizwicklung die Temperatur um etwa 0,3° K erhöht und durch abwechselndes Messen der Temperaturen T_A und T_B der Temperaturausgleich verfolgt. Da bereits in einem Vorversuch die Wärmekapazität der Behälter A und B festgestellt wurde,

konnte aus der Ausgleichskurve die gesuchte Wärmeleitfähigkeit ermittelt werden.

Die obengenannten Messungen wurden von WEBB und WILKS (*962*) auf höhere Dichten ausgedehnt, wobei Drücke bis zu 1800 at aufgewandt wurden. Die hierzu verwendete Versuchsanordnung (Abb. 255) bestand aus einem U-förmigen Neusilberrohr R von 0,5 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke, das mit festem Helium gefüllt wurde. Die Enden des U-Rohres waren an die Kupferrohre E gelötet, die mit gutem thermischem Kontakt an einem massiven Kupferzylinder C befestigt waren und durch das Heliumbad B führten.

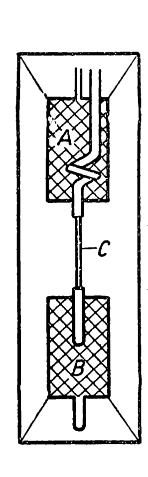


Abb. 254
Messung der Wärmeleitfähigkeit von festem Helium bei tiefsten Temperaturen

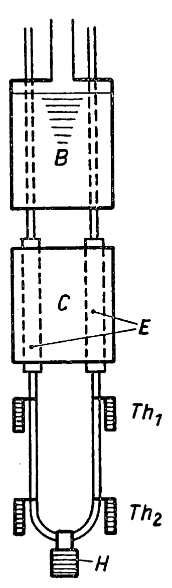


Abb. 255
Wärmeleitfähigkeit von Helium bei hohen Drücken

Am unteren Ende des U-Rohres war der Heizer H angelötet; zur Temperaturmessung dienten je zwei Kohlewiderstandsthermometer Th_1 und Th_2, die an jedem Schenkel angebracht waren. Da die Dichte von flüssigem Helium genau nur längs der Schmelzkurve (Abb. 195) bekannt ist, wurden zunächst Temperatur und Druck so gewählt, daß das Helium noch flüssig war, dann die Temperatur etwas gesenkt, bis festes Helium den Druckausgleich in der Kapillaren blockierte. Aus der dem Heizer zugeführten Leistung und dem gemessenen Temperaturgradienten konnte die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden. Die gesamte Versuchsanordnung war gegenüber Wärmeeinstrahlung durch Schutzmäntel aus Kupferblech gesichert. Die für hohe Dichten des festen Heliums erzielten Ergebnisse sind in Abb. 253 eingetragen; sie stimmen qualitativ mit den theoretischen Überlegungen überein.

Die thermische Leitfähigkeit *dielektrischer Festkörper* wurde zusammenfassend von BERMAN (*61*) behandelt, wobei die experimentellen Ergebnisse

mit der Theorie nach PEIERLS verglichen wurden, nach der der thermische Widerstand

$$W_u \sim T^\nu e^{-\frac{\Theta}{2T}} \quad (\Theta \text{ DEBYE-Temperatur}) \qquad (5/49)$$

auf Umklapp-Prozesse zurückgeführt wird. Bei tiefen Temperaturen wird die in Gleichung (5/48) enthaltene freie Weglänge l vergleichbar mit der Dicke der Probe und beeinflußt die Wärmeleitfähigkeit. Ferner konnte BERMAN (*62*) nachweisen, daß λ wesentlich von der Mosaikstruktur abhängt und mit abnehmender Mosaikgröße bei derselben Temperatur kleiner ist. In ähnlicher Weise setzen Gitterbaufehler die Wärmeleitung in ungewöhnlichem Maße herab.

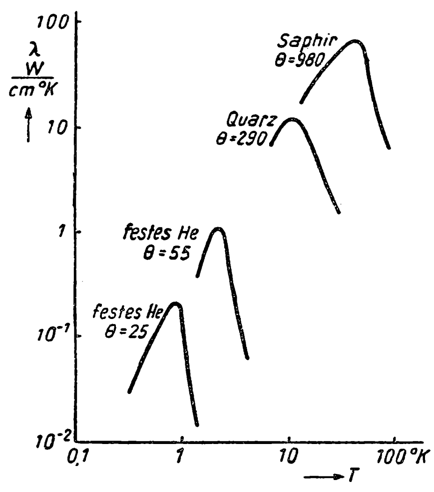


Abb. 256 Thermische Leitfähigkeit von dielektrischen Stoffen bei tiefen Temperaturen

Den Einfluß der Korngröße und der Probenabmessungen auf die thermische Leitfähigkeit untersuchte BERMAN (*60*) für *Aluminiumoxyd*, *Saphir*, gesinterten *Beryll* und *Graphit* in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 2° K. Die Meßanordnung bestand aus einem Kryostatengefäß, an dessen Boden der Probestab mit einem Heizelement und den Thermometern befestigt war. Für einen künstlichen Saphir-Einkristall (*63*) erwies sich bei Temperaturen oberhalb des Maximums der Wärmeleitfähigkeit diese als vom Durchmesser unabhängig, während sie für $T < 10°$ K dem Probendurchmesser proportional war. Die Werte für einen gesinterten Al_2O_3-Stab dagegen waren bei höheren Temperaturen um den Faktor 2, im Bereich tiefer Temperaturen sogar um den Faktor 50 bis 100 niedriger als die entsprechenden Werte für den Einkristall. Für künstliche Graphite verschiedener Korngröße wurde bei den niedrigsten Temperaturen die Wärmeleitfähigkeit etwa proportional zur Kristallgröße gefunden.

Von WILKS (*991*) wurden die wenigen Messungen, die bisher bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt wurden, mit der Theorie verglichen und daraus

die mittlere freie Weglänge l [vgl. Gleichung (5/48)] abgeschätzt. Wie aus Abb. 256 hervorgeht, zeigen alle untersuchten Substanzen einen qualitativ ähnlichen Verlauf mit einem ausgeprägten Maximum, das sich mit abnehmender DEBYE-Temperatur nach tieferen Temperaturen verschiebt.

Von BERMAN, SIMON und ZIMAN (*66*) wurde neuerdings die thermische Leitfähigkeit von *Diamant* zwischen 3 und 200° K untersucht, wobei zum Studium des Einflusses der geometrischen Abmessungen der ursprüngliche quadratische Querschnitt von 15,2 mm² allmählich auf 1,2 mm² verringert wurde. Das Wärmeleitungsmaximum, das entsprechend der DEBYEschen Temperatur zwischen 50 und 60° K liegen sollte, konnte wegen der Gitterstörungen nicht beobachtet werden. Der gefundene Höchstwert betrug bei etwa 70° K 33 W/cm °K.

BERMAN, SCHNEIDMESSER und TIRMIZI (*65*) betrachten die für die thermische Leitung verantwortlichen Vorgänge in einem Realkristall. Die Leitfähigkeit eines idealen Kristalls wird nur durch die Wechselwirkung der Phononen vom Umklapptyp, aber auch dadurch begrenzt, daß die freie Weglänge der Phononen von der Größe der Probenabmessungen wird. Hinzu kommen die Kristallbaufehler, die bereits durch die Herstellung vorhanden sind und solche, die erst durch nachträgliche mechanische, thermische und elektrische Behandlung entstehen. Damit stellt die Messung der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen eine empfindliche Methode für die Untersuchung von Kristallfehlern dar, wie am Beispiel von künstlichen *Saphiren* gezeigt werden konnte, die röntgenbestrahlt wurden.

5.262 Wärmeleitfähigkeit von normalleitenden Metallen

Die thermische Leitfähigkeit normaler Metalle läßt sich in zwei Komponenten zerlegen:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g, \tag{5/50}$$

worin λ_e die elektronische und λ_g die durch Gitterschwingungen hervorgerufene Wärmeleitfähigkeit bedeuten. Nach MAKINSON läßt sich die reziproke elektronische Leitfähigkeit entsprechend

$$\frac{1}{\lambda_e} = A T^2 + \frac{B}{T} \tag{5/51}$$

in das Glied $A T^2$ aufspalten, welches auf der Streuung der Elektronen durch Gitterschwingungen beruht, während der zweite Term die Streuung an den Gitterfehlern ausdrückt. Die reziproke Gitterleitfähigkeit, d.h. der thermische Gitterwiderstand, setzt sich aus dem Streuanteil W_e der Elektronen, der Streuung W_0 an Proben- und Kernoberflächen und dem Streuwiderstand W_f infolge von Baufehlern und Verunreinigungen zusammen, also

$$\frac{1}{\lambda_g} = W_e + W_0 + W_f. \tag{5/52}$$

Nach den Versuchen von HULM (*441*) und BERMAN (*59*) an Metallegierungen bestätigt sich der theoretisch erwartete Zusammenhang $W_e \sim T^{-2}$, die

lineare Abhängigkeit von W_f von der Temperatur und die Proportionalität von W_0 mit T^{-3}.

Für Untersuchungen an *Stählen* und verschiedenen Metallen bei tiefen Temperaturen benutzte NOBEL (*697*) die in Abb. 257 dargestellte Versuchsanordnung, die sich in einem Flüssigkeitskryostaten befand, der mit flüssigem Sauerstoff, Wasserstoff oder Helium gefüllt war. Das eigentliche Meßgefäß A aus Messing wurde nach der Montage der Versuchsprobe P auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr evakuiert, um Leitungsverluste auszuschalten. Die Probe wurde mit dem lösbaren Boden B des Gefäßes A verlötet; auf das andere Stabende war das Kupfergefäß C gelötet, das als Gasthermometer diente und durch eine dünnwandige, gewendelte Kontrazitkapillare K mit dem Manometer außerhalb des Kryostaten verbunden war. Am Thermometergefäß war außerdem ein Metallring befestigt, der mit einer bifilaren Konstantandrahtwicklung H versehen war und als Heizelement fungierte. Einer der Zuführungsdrähte war an den oberen Deckel von A gelötet, während der zweite isoliert durch eine Glaseinschmelzung S geführt wurde. Um in den verschiedenen Temperaturbereichen eine genaue Temperaturanzeige zu erhalten, wurde das Thermometergefäß bei Zimmertemperatur mit Helium bei verschiedenem Druck gefüllt.

Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts wird das Heizelement mit einer konstanten Leistung betrieben, wodurch im stationären Zustand die Temperatur am oberen Probenende auf T_1 ansteigt, während das untere Stabende die Badtemperatur T_0 besitzt. Der Meßfehler, der durch die zusätzliche Wärmeabfuhr durch die Kapillare K und die Strahlung entsteht, konnte durch Vorversuche ohne Probestab für verschiedene Temperaturen berücksichtigt werden.

Konnte der stationäre Zustand z. B. bei sehr schlechtleitenden Proben nicht abgewartet werden, wurde zunächst mit konstantem Strom i_1 geheizt und laufend die abgelesene Temperatur über der Meßzeit aufgetragen. Im Zeitpunkt t (s. Abb. 258) wurde der Strom auf den Wert i_2 verringert und der weitere zeitliche Temperaturabfall beobachtet. Aus der Neigung der beiden Kurvenäste zu beiden Seiten des Punktes P ergibt sich der Strom

$$i_p = \frac{i_1 \left(\frac{dT}{dt}\right)_2 - \left(\frac{dT}{dt}\right)_1 i_2}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_2 - \left(\frac{dT}{dt}\right)_1},$$

woraus der Strom berechnet werden kann, der im stationären Zustand der Temperatur T_p entsprechen würde.

Für Metalle, die nur schwer oder gar nicht verlötet werden können, wie *Aluminium*, *Duraluminium* und spezielle *Stähle*, eignet sich besser die von DE HAAS und BIERMASZ (*359*) angegebene Methode, die in Abb. 259 dargestellt ist. Die Befestigungsstellen des Probestabes P und die der Bleithermometer Th_1 und Th_2 werden elektrolytisch mit Kupfer überzogen, um Lötverbindungen herstellen zu können. Die Probe P ist wieder mit dem unteren Deckel B des Meßgefäßes A verlötet und trägt am oberen Ende den Heizer H, der mit Kon-

stantandraht bewickelt ist. Zur Temperaturmessung dienen die Widerstandsthermometer Th_1 und Th_2, die aus Kupferzylinderchen bestehen und mit Bleidraht von 0,07 mm Stärke bewickelt sind. Die Zuleitungen von H und den Thermometern werden durch Mehrfacheinschmelzungen herausgeführt. Über die mit diesen Verfahren erzielten Ergebnisse werden Zahlenwerte in § 5.28 gebracht.

An Stelle der Widerstandsthermometer sind von OLSEN (*704*) für die Untersuchung von *Blei-Wismut-Legierungen* Gasthermometer benutzt worden, wie aus der vereinfachten Versuchsanordnung in Abb. 260 zu ersehen ist. An dem Expansionszylinder A eines SIMON-Verflüssigers (s. § 6) ist ein Zuführungsstab

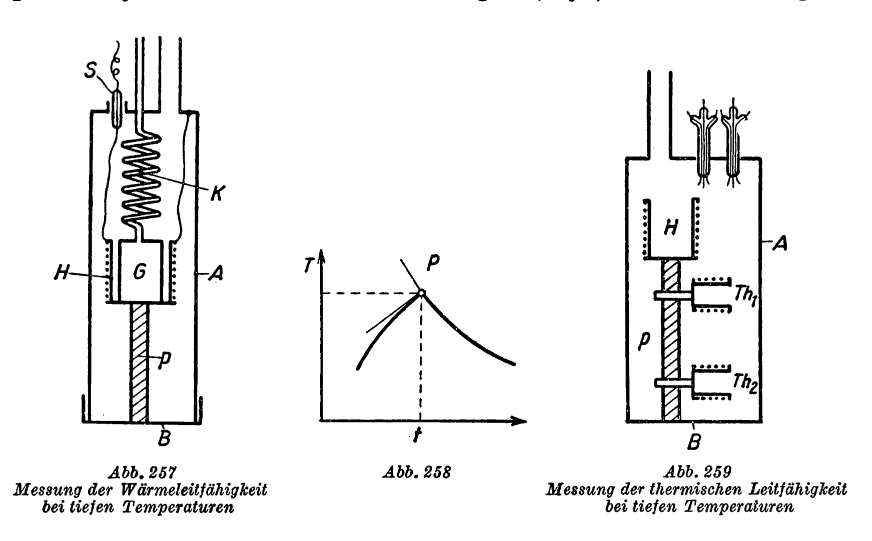


Abb. 257
Messung der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen

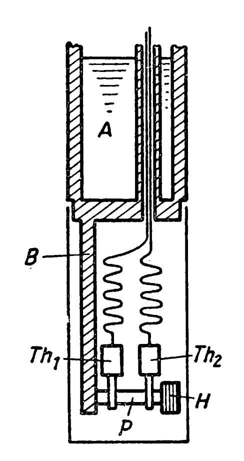
Abb. 258

Abb. 259
Messung der thermischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen

B aus Kupfer angebracht, an dem das Probestäbchen P befestigt ist. Der durch die Heizwicklung H hervorgerufene Temperaturgradient wird durch die Gasthermometer Th_1 und Th_2 gemessen, deren Differenzdruck an einem Differentialölmanometer abgelesen wird. Da bei einem Fülldruck von 15 bis 75 cm Hg Temperaturdifferenzen von 0,001° K einem Höhenunterschied von 0,2 mm am Ölmanometer entsprechen, war selbst bei einem Temperaturunterschied an den Stabenden von 0,1° K noch eine Genauigkeit von 1% erreichbar. Der Meßfehler infolge Wärmeleitung in der Thermometerkapillaren wurde rechnerisch zu etwa 1% ermittelt. Eine Verschlechterung des Vakuums innerhalb des Kryostaten, die zu fehlerhaften Ergebnissen führt, konnte unmittelbar durch die abnormale Verdampfung des flüssigen Heliums nachgewiesen werden. Diese tritt ein, sobald die Wärmeleitfähigkeit des Restgases größer als 10^{-6} W/cm °K wird und führt zu einem Fehler von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ W/cm °K in der gemessenen Leitfähigkeit bei Proben gewöhnlicher Abmessungen.

Die Verwendung von Gasthermometern besitzt gegenüber den Blei-Widerstandsthermometern den großen Vorzug, daß diese auch für Messungen gebraucht werden können, bei denen der Einfluß von Magnetfeldern auf die

Wärmeleitfähigkeit studiert werden soll. Eine von der in Abb. 260 dargestellten abweichende Versuchsanordnung verwenden MENDELSSOHN und ROSENBERG (*648*) zur Messung des Wärmewiderstandes sehr reiner Metalle im transversalen und longitudinalen Magnetfeld. Wie in Abb. 261 skizziert ist, wird das obere Ende der Versuchsprobe P von 1 bis 2 mm Durchmesser und 5 cm Länge am Expansionszylinder A eines SIMON-Verflüssigers befestigt und diese am unteren Ende durch das Heizelement H beheizt. Die beiden hufeisenförmigen Thermometergefäße Th_1 und Th_2 aus Kupfer werden an zwei mit der Probe verlötete Kupferblechstreifen S_1 und S_2 geschraubt, um guten thermischen Kontakt zu gewährleisten.



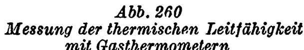


Abb. 260
Messung der thermischen Leitfähigkeit mit Gasthermometern

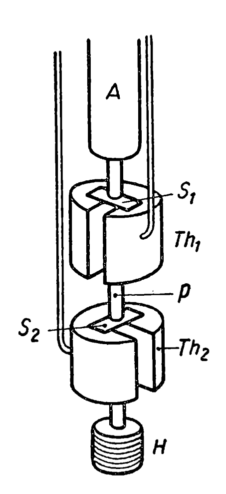


Abb. 261
Messung der Wärmeleitfähigkeit mit Gasthermometern

Mit dieser Apparatur wurden bei etwa 4° K und Magnetfeldern von 4 kOe Einkristalle von *Zink, Cadmium, Zinn, Blei* und *Gallium* und polykristallinen Proben von *Thallium, Indium, Cadmium* und *Silber* untersucht, wobei eine beträchtliche Abnahme der thermischen Leitfähigkeit bei eingeschaltetem Magnetfeld festgestellt wurde (s. § 5.28).

Weitere Messungen an reinen Metallen bei tiefen Temperaturen und z.T. im Magnetfeld wurden von ALERS, SPOHR und WEBBER (*11*) an *Zink, Quecksilber* und *Magnesium*, von ANDREWS, WEBBER und SPOHR (*23*) an *Aluminium*, GARNER, STUCHELLE und ADAMS (*299*), JOHNSTON, POWERS und ZIEGLER (*477*) an verschiedenen Metallen und Legierungen, NICOL und TSENG (*696*) an *Kupfer* zwischen 0,25 und 4,2° K, OLSEN und ROSENBERG (*706*), POWELL (*746*) an *Eisen* und verschiedenen *Stahlsorten*, POWELL und TYE (*751*) an *Iridium* und *Rhodium* zwischen Zimmertemperatur und 80° K und ROSENBERG und MENDELSSOHN (*801*) an *Molybdän, Uran, Rhodium, Zink, Cadmium* und *Gold* durchgeführt bzw. diskutiert.

5.263 Wärmeleitfähigkeit von Legierungen und Halbleitern

Mit einer der Abb. 259 ähnlichen Apparatur haben ALLEN und MENDOZA (*12*) zwischen 1,4 und 4,0° K die Wärmeleitfähigkeit von *Kupfer* und *Neusilber* untersucht, wobei Widerstandsthermometer aus Phosphorbronze benutzt wurden. Die Messungen an *Kupfer* bestätigten das Gesetz von WIEDEMANN-FRANZ (s. § 5.28) insofern, als im untersuchten Temperaturgebiet die Wärmeleitfähigkeit proportional mit der Temperatur ansteigt. Für *Neusilber* ändert sie sich nach einem T^3-Gesetz [vgl. Gleichung (5/52)], was einem Wärmetransport nur durch Gitterleitung entspricht.

HULM (*441*) hat die elektrische und thermische Leitfähigkeit einer *Kupfer-Nickel-Legierung* mit 80% Cu und 20% Ni und einer Korngröße von 0,011 mm zwischen 2 und 20° K untersucht, wobei die Versuchsprobe die Form eines dickwandigen Röhrchens besaß und die Temperaturdifferenz mit Hilfe eines Differentialgasthermometers gemessen wurde. Weitere Untersuchungen wurden von KEMP, KLEMENS, SREEDHAR und WHITE (*535*) an 2- bis 30%igen *Palladiumlegierungen*, KRUPKOVSKY und HAAS (*572*) an *Kupfer-Nickel-Legierungen*, MONTGOMERY (*666*) an *Blei-Wismut-Legierungen*, NOBEL und RAMACHANDRACHARI (*698*) an *Stählen* und einer *Silber-Mangan-Legierung*, POWELL (*747*) an *Stählen*, SCHMEISSER und MEISSNER (*825*) an *Chroman B 2 Mo* und TSCHENZOW (*960*) an *Phosphor-Bronze* durchgeführt.

Von ESTERMANN und ZIMMERMAN (*255*) wurden ausführlich Kryostat und Versuchsanordnung beschrieben, mit der zwischen 4 und 90° K eine Anzahl von Legierungen untersucht wurde. Der Meßkryostat stellt einen SIMON-Expansionsverflüssiger üblicher Bauart dar, mit dem etwa 30 bis 40 cm³ Helium verflüssigt werden konnten und der mit verschiedenen Wärmeaustauschern versehen war, um sowohl mit Stickstoff, Wasserstoff als auch mit flüssigem Helium arbeiten zu können. Der Probestab wurde in ähnlicher Weise wie in Abb. 260 senkrecht am Kryostatengefäß befestigt; das am freien Ende angebrachte Heizelement von etwa 8 mm Durchmesser und Länge war mit dünnem Konstantandraht bewickelt. Die zur Temperaturmessung benutzten Gasthermometer Th_1 und Th_2 besaßen ein Volumen von je 0,5 cm³ und waren mit dem Differentialmanometer M (s. Abb. 262) durch feine Kapillaren K_1 und K_2 von 0,7 mm Außendurchmesser und 0,1 mm Wandstärke aus Inconel oder rostfreiem Stahl verbunden. Das Manometer M bestand aus einem U-Rohr aus Glas, dessen Mittelteil als Kapillare von 1 mm Innendurchmesser ausgebildet ist. Ein Tropfen Pumpenöl in dieser Kapillare zeigt Druckdifferenzen zwischen den Schenkeln von M äußerst empfindlich an. Um eine durch eine Temperaturdifferenz zwischen Th_1 und Th_2 hervorgerufene Verschiebung des Tropfens kompensieren zu können, ist mit dem linken Manometerschenkel ein konstantes Hohlvolumen A von 5 cm³ und mit dem anderen ein veränderliches Volumen B verbunden. Dieser besteht aus einem Tombak-Federbalg von 25 mm Durchmesser, dessen Innenraum durch einen Metallkolben z.T. ausgefüllt ist und durch eine Mikrometerschraube C meßbar um kleine Beträge verändert werden kann. Thermometer und Manometer werden bei geöffneten Hähnen H_1 und H_2 bei Zimmertemperatur mit Helium von Atmosphärendruck gefüllt. Ist durch Eichen die Volumenänderung ΔV des Balges pro mm Längenänderung

am Mikrometer bekannt, so läßt sich die Temperaturdifferenz aus dem idealen Gasgesetz ermitteln. Die erzielte Meßgenauigkeit lag bei etwa 5%, wenn $\frac{\Delta T}{T}$ von der Größe 0,02 war; das bedeutet bei 20° K eine Meßgenauigkeit von 0,02° K.

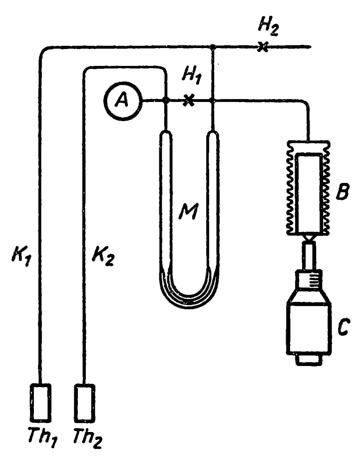


Abb. 262 Differentialthermometer für tiefe Temperaturen

Besonderes Augenmerk wird in neuester Zeit den elektrischen, thermoelektrischen und thermischen Eigenschaften von *Halbleitern* zugewandt, unter denen *Germanium* und *Silizium* eine Sonderstellung einnehmen. Von Rosenberg (*800*) wurden Messungen an diesen Stoffen zwischen 2 und 90° K bekanntgegeben,

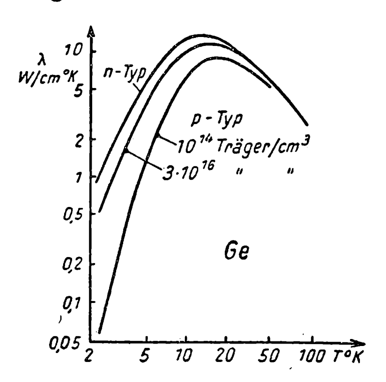


Abb. 263 Thermische Leitfähigkeit verschiedener Germaniumproben

gegeben, die ein ausgeprägtes Leitfähigkeitsmaximum bei etwa 20° K zeigen. Bei tiefen Temperaturen stimmt die Wärmeleitfähigkeit sehr gut mit einem T^3-Gesetz überein. In Abb. 263 ist in doppeltlogarithmischem Maßstab die thermische Leitfähigkeit von drei *Germanium*-Proben dargestellt, wobei *1* eine

Probe vom n-Typ (Elektronenüberschußleiter) und *2* bzw. *3* Proben vom p-Typ (Defektleiter) mit einer Trägerkonzentration von 10^{14} bzw. $3 \cdot 10^{16}$ 1/cm³ sind. Ähnliche Messungen wurden von MOOSER, PEARSON und WOODS (*668*) an *Germanium* zwischen 2 und 150° K durchgeführt. GEBALLE und HULL (*302*) studierten in einem Temperaturbereich von 17 bis 220° K gleichzeitig die Thermokraft und die Wärmeleitfähigkeit von *Germanium*-Einkristallen verschiedenen Querschnitts.

5.264 Wärmeleitung von supraleitenden Metallen und Legierungen

Bereits kurz nach der Entdeckung der Supraleitung durch KAMERLINGH ONNES im Jahre 1911 sind die ersten Messungen über die thermische Leitfähigkeit von supraleitenden Metallen angestellt worden. Trotz der damals unvollkommenen experimentellen Technik konnte wenigstens qualitativ geschlossen werden, daß unterhalb der Sprungtemperatur T_s keine mit der elektrischen Leitfähigkeit vergleichbare plötzliche Änderung des Wärmeleitvermögens zu beobachten ist.

Zur Messung der thermischen Leitfähigkeit wird fast ausschließlich die stationäre Wärmeströmung zwischen festen Temperaturniveaus verwendet, wobei die am freien Ende der Probe erzeugte Heizleistung und der Temperaturgradient längs der Probe zu bestimmen sind. Als Wärmesenke wird gewöhnlich ein Bad mit flüssigem Helium, das unter konstantem Druck siedet, benutzt. Für Untersuchungen bei höheren Temperaturen als 5° K wird zwischen dem kalten Ende der Probe und dem Temperaturbad eine zusätzliche Heizung angebracht, wodurch diese oberhalb des kritischen Punktes von Helium gemessen werden kann. Besonders einfach gestaltet sich die Versuchsdurchführung bei Verwendung eines SIMON-Expansions-Verflüssigers (s. Abb. 260), bei dem das evakuierte Schutzgefäß für eine wirksame Isolierung der Probe sorgt. Als Temperaturmeßgeräte werden Gasthermometer bevorzugt, da ihre Anzeige durch ein Magnetfeld nicht beeinflußt wird. Für Untersuchungen unterhalb von 1° K werden spezielle Verfahren benutzt.

Die meisten Arbeiten wurden über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von supraleitenden Stoffen im normal- und supraleitenden Zustand zwischen etwa 2° K und der Sprungtemperatur durchgeführt. Die untere Grenze des Untersuchungsbereiches wird meist durch die Verwendung der Heliumgasthermometer gegeben. In einigen Fällen wird der thermische Widerstand im Normalzustand merklich durch das Magnetfeld vergrößert, das zur Zerstörung der Supraleitfähigkeit erforderlich ist; dieser muß dann auf die Feldstärke Null extrapoliert werden. In Abb. 264 ist der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit λ_n und λ_s im normal- und supraleitenden Zustand für spektroskopisch reines *Zinn* dargestellt. Im normalleitenden Zustand, der durch Einschalten eines überkritischen Magnetfeldes erreicht wird, fällt das Maximum der Wärmeleitfähigkeit gerade mit dem Sprungpunkt T_s zusammen. Ohne Magnetfeld, also bei Supraleitung, knickt die λ_s-Kurve bei T_s ab und verläuft unterhalb der λ_n-Kurve. Ein qualitativ ähnlicher Verlauf wird auch für einen Einkristall aus reinem *Blei* gefunden, wie aus der Abb. 265 hervorgeht. Da jedoch das Blei eine kleinere DEBYE-Temperatur und einen höheren Sprungpunkt als Zinn besitzt,

zweigt die λ_s-Kurve bereits vor dem Leitfähigkeitsmaximum fast rechtwinklig ab und bleibt weit unterhalb der Kurve für normalleitendes Material. Von HULM wurde an *Quecksilber* nachgewiesen, daß es sich tatsächlich um eine Unstetigkeitsstelle im Verlauf der λ_s-Kurve handelt. Das für Blei besonders große Verhältnis $\frac{\lambda_n}{\lambda_s}$ bei Temperaturen unterhalb von 2° K erreicht bei 0,1° K den Wert von 10^4 und erlaubt die Konstruktion eines „thermischen Schalters", der durch Ein- und Ausschalten eines äußeren Magnetfeldes geöffnet und geschlossen werden kann.

Außer den drei bereits erwähnten Metallen wurden von MENDELSSOHN und OLSEN (*644*, *645*) *Tantal*, *Blei-Wismut-Legierungen*, *Niobium*, von RADEMAKERS (*761*) *Blei*, von MENDELSSOHN (*642*) *Indium*, *Thallium* und *Zinn*, von

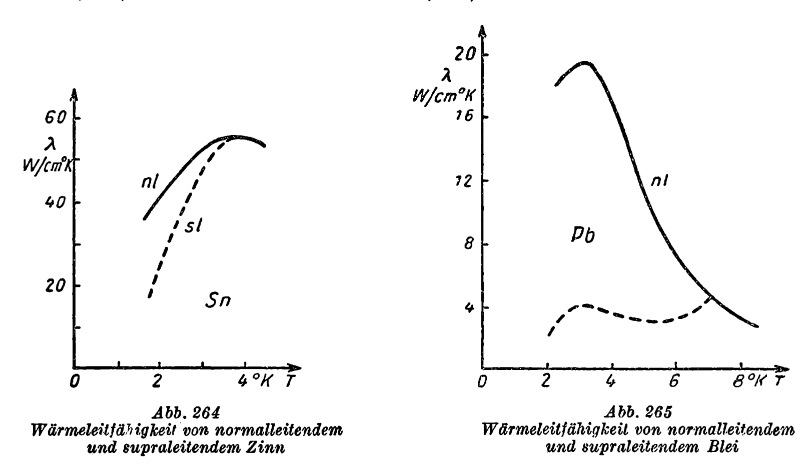


Abb. 264
Wärmeleitfähigkeit von normalleitendem und supraleitendem Zinn

Abb. 265
Wärmeleitfähigkeit von normalleitendem und supraleitendem Blei

MENDELSSOHN und ROSENBERG (*649*) *Cadmium*, von OLSEN und RENTON (*705*) und WEBBER und SPOHR (*963*) *Blei*, von MENDELSSOHN und RENTON (*647*) *Zinn*, *Indium*, *Thallium*, *Tantal*, *Niobium* und *Aluminium* bis 1° K, von MENDELSSOHN und OLSEN (*646*) *Blei* mit 0,02, 0,1, 0,2, 0,5 und 10% *Wismut*-zusatz und von DETWILER und FAIRBANK (*207*) an *Blei* die thermische Leitfähigkeit im Zwischenzustand untersucht.

Eine Ausweitung der Versuche auf tiefere Temperaturen ist nach den theoretischen Überlegungen von größter Bedeutung, bietet jedoch große experimentelle Schwierigkeiten, da als Wärmesenke ein adiabatisch entmagnetisiertes Salz erforderlich ist. HEER und DAUNT (*387*) haben zwischen 0,2 und 1° K die Wärmeleitfähigkeit von *Tantal* und *Zinn* untersucht, wobei zwei Pillen aus paramagnetischem Salz thermisch gut leitend mit der Drahtprobe in Kontakt gebracht und bei der Entmagnetisierung auf verschiedene Ausgangstemperaturen abgekühlt wurden. An Hand der gemessenen Suszeptibilität der beiden Salzproben (s. § 1.65) wurde der Temperaturausgleich verfolgt und die Wärmeleitfähigkeit des Drahtes unter der Annahme berechnet, daß die Drahtenden tatsächlich der Salztemperatur entsprachen. Nach diesem mehr qualitativen

Verfahren wurde das Verhältnis $\frac{\lambda_s}{\lambda_n}$ für *Tantal* bei 0,55° K zu $^1/_{60}$, das von *Zinn* bei 0,65° K zu $^1/_{40}$ gefunden. Ähnliche Untersuchungen wurden von GOODMAN (*329*) durchgeführt.

Erst neuerdings wurden von OLSEN und RENTON (*705*) und MENDELSSOHN und RENTON (*647*) genauere Messungen an verschiedenen Metallen angestellt, welche frei von den Nachteilen der obigen Methode sind. Die in Abb. 266 schematisch dargestellte Anordnung besteht aus einem Vakuumgefäß A in einem Bad B von abgepumptem flüssigem Helium und enthält einen aus paramagnetischem Salz gepreßten Zylinder C, der durch den Magneten M zunächst magnetisiert, nach Abpumpen des Austauschgases beim Entmagnetisieren abgekühlt

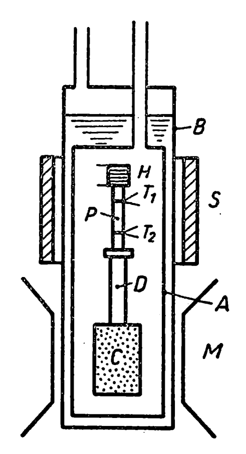


Abb. 266 Messung der Wärmeleitfähigkeit bei sehr tiefen Temperaturen

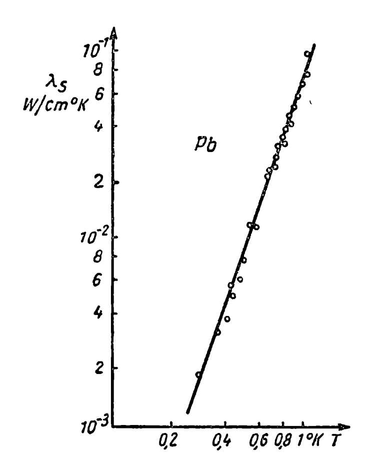


Abb. 267 Wärmeleitfähigkeit eines supraleitenden Bleikristalles

wird. Die Versuchsprobe P wird an einem Kupferstab D befestigt, der mit C verpreßt ist und einen guten thermischen Kontakt zwischen C und P herstellt. Durch eine kleine Heizwicklung H wird im Probestab ein Temperaturgefälle erzeugt, das mit Hilfe der beiden Kohleschichtthermometer T_1 und T_2 gemessen wird. Die Schichtwiderstände bestehen aus isoliert aufgetragenen, ringförmigen Strichen aus Lampenruß, an denen dünne Zuleitungsdrähtchen befestigt sind. Die Thermometer werden bei ausgeschalteter Heizung im Vergleich zur magnetischen Temperatur der Salzprobe geeicht. Die maximale Heizleistung beträgt nur 10 μW, die in den Thermometern erzeugte Stromwärme etwa 0,1 μW. Zur Abschirmung magnetischer Felder ist die Probe von einem dicken Zylinder S aus Weicheisen umgeben.

Bei diesen tiefen Temperaturen wird für reine Metalle das Verhältnis $\frac{\lambda_s}{\lambda_n} = 10^{-3}$ bis 10^{-4}, weshalb die gleichzeitige Messung beider Größen mit derselben Probe fast unmöglich wird. In Abb. 267 ist in doppeltlogarithmischem Maßstab die Wärmeleitfähigkeit eines *Blei*-Einkristalls im supraleitenden Zu-

stand aufgetragen. In diesem Bereich nimmt λ_s mit T^3 zu; ein ähnliches Verhalten wurde für *Zinn, Indium* und eine polykristalline Probe von *Niobium* gefunden.

Der große Unterschied zwischen λ_s und λ_n, der besonders unterhalb von 1° K beobachtet wird, hat zu einer interessanten Anwendung der tiefsten Temperaturen in der Technik geführt. Von verschiedenen Seiten (*334, 643, 645*) wurde die Konstruktion eines *thermischen Schalters* vorgeschlagen, der aus einem supraleitenden Draht besteht und im „geöffneten" Zustand eine gute thermische Isolation vermittelt. Wird durch Anlegen eines überkritischen Magnetfeldes die Supraleitung dieses Drahtes zerstört, der Schalter also „geschlossen", leitet dieser die Wärme mit kleinem Widerstand ab. Bei 0,1° K fließt im geöffneten Zustand nur etwa $^1/_{10000}$ der Wärme im Vergleich zum geschlossenen Schalter. Heer und Daunt (*193*) haben mit Hilfe dieses Kontaktes eine kontinuierlich arbeitende Wärmepumpe entworfen, die als Wärmesenke ein Heliumbad von 1° K verwendet und durch periodische Entmagnetisierung die Temperatur einer Versuchsprobe dauernd auf 0,3° K aufrechterhält (s. § 6.84).

5.27 *Wärmeleitung bei hohen Temperaturen*

Die grundsätzlichen Verfahren zur Messung der thermischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen sind bereits in § 5.22–25 beschrieben worden, so daß nur noch spezielle Verfahren und besondere Schutzmaßnahmen zu besprechen sind.

Rousseau (*804*) hat ein stationäres Verfahren beschrieben, das für Metalle angewandt wird und eine kalorimetrische Messung des durch den Probestab fließenden Wärmestroms vorsieht. Die Probestäbe von 50 cm Länge und 6 cm² Querschnitt werden von einem abschnittweise beheizbaren Hohlzylinder umgeben, dessen Temperaturverlauf dem des Probestabes angepaßt wird, um dessen Wärmeverluste an die Umgebung möglichst zu verringern. Das obere Ende dieses Stabes wird in einem automatisch geregelten elektrischen Ofen auf 900°C gehalten. Das untere Stabende taucht in ein Wasserkalorimeter, um die zuströmende Wärmemenge messen zu können. Der Temperaturgradient im Probestab und die Einstellung der Schutzheizung wird durch 6 Paar Thermoelemente besorgt.

Ein ähnliches Verfahren von Moskowitz (*677*) sieht ebenfalls die kalorimetrische Messung des Wärmeflusses und eine Schutzheizung in axialer Richtung vor. Zur Vermeidung von Verlusten infolge Wärmeleitung wird die Apparatur vollkommen evakuiert.

Eine Methode mit radialer Wärmeströmung, die für hohe Temperaturen besonders geeignet ist, wird von Powell und Schofield (*750*) angegeben.

Hogan und Sawyer (*420*) benutzen für die Untersuchung von *Nickel, Inconel* und verschiedenen *Stählen* bis 1000°C die Stabmethode von Forbes und geben eine eingehende Fehlerrechnung.

Eine technische Apparatur zur Messung der thermischen Leitfähigkeit von *Stählen* bis zu 500°C wird von Horak und Krupka (*431*) beschrieben, die mit stationärem, axialem Wärmestrom arbeitet. Die zylindrische Probe befindet sich zwischen zwei Metallzylindern gleichen Durchmessers und bekannten

Wärmeleitvermögens. Werden radiale Wärmeverluste ausgeschaltet, so kann mit Hilfe eines Differential-Thermoelementes die gesuchte Größe bestimmt werden.

Das von SIDLES und DANIELSON (*853*) entwickelte Verfahren, das eine verbesserte ÅNGSTRÖM-Methode darstellt, ist bereits in § 5.242 eingehend beschrieben worden.

KRISHNAN und JAIN (*567*) haben das KOHLRAUSCH-Verfahren (§ 5.234) nach hohen Temperaturen erweitert und ausgehend von der Differentialgleichung (5/6) der stationären Wärmeleitung den Einfluß der Wärmestrahlung einbezogen. Sie gehen von einem im Vakuum elektrisch beheizten Draht aus, dessen elektrische Leitfähigkeit ϱ, Querschnitt F und Oberfläche O sind. Bezeichnet x die Richtung der Drahtachse, so lautet die Differentialgleichung für den stationären Fall

$$\lambda F \frac{d^2 T}{d x^2} - O \varepsilon \sigma \left(T^4 - T_0^4\right) + \frac{I^2 \varrho}{F} = 0, \tag{5/53}$$

wobei σ die STEFANsche Strahlungskonstante (s. § 1.18), ε die Gesamtemissionskonstante und T_0 die Umgebungstemperatur bedeuten. Für Drahttemperaturen $T \approx T_0$ läßt sich das zweite Glied der Gleichung (5/53) vernachlässigen, und es ergibt sich eine Temperaturverteilung

$$T = \frac{1}{2} f x^2 + B x + C, \tag{5/54}$$

worin f eine explizite Funktion der Wärmeleitzahl ist und die Konstanten B und C durch die Grenzbedingungen bestimmt werden.

Um eine Lösung von Gleichung (5/53) *mit* Berücksichtigung der Strahlungsverluste zu erhalten, bezeichnen wir mit T_1 die Temperatur, die sich in Drahtmitte bei einer endlichen Drahtlänge $2\,l$ einstellt, und mit T_m den Wert von T_1, der sich bei konstantem Heizstrom für $2\,l \to \infty$ ergeben würde. Es gilt offensichtlich

$$O \sigma \varepsilon \left(T_m^4 - T_0^4\right) = \frac{I^2 \varrho}{F}. \tag{5/55}$$

Eliminiert man mit Hilfe von Gleichung (5/53) T_0, so findet man für $2\,l \to \infty$

$$\frac{d^2 T}{d x^2} + \frac{O \varepsilon \sigma}{\lambda \cdot F} \left(T_m^4 - T^4\right) = 0 \tag{5/56}$$

und für eine endliche Drahtlänge

$$\frac{d^2 T}{d x^2} + \frac{O \varepsilon \sigma}{\lambda \cdot F} \left(T_m^4 - T_l^4\right) + \frac{O \varepsilon \sigma}{\lambda F} \left(T_l^4 - T^4\right) = 0. \tag{5/57}$$

Für einen kurzen Draht beschränkt man sich auf den mittleren Drahtabschnitt und kann das dritte Glied in Gleichung (5/57) gegenüber dem zweiten Term

belle 78 Wärmeleitfähigkeit von Metallen

Metall	Reinheit (%)	Temp. (°C)	λ cal/cm s °C
Aluminium	rein	20	0,586
	99,75	−190	0,612
		0	0,547
		20	0,547
		100	0,547
		200	0,547
Antimon	reinst	−190	0,106
		0	0,056
		100	0,050
Beryllium	99,5	20	0,400
Blei	reinst	−250	0,116
		−100	0,088
		0	0,084
		100	0,080
Cadmium	reinst	0	0,242
Eisen	reinst	−190	0,431
		0	0,213
	Armco-E.		
	99,9	0	0,178
Gold	99,999	−190	0,783
		0	0,742
		100	0,742
Iridium	rein	0	0,141
Kalium	rein	0	0,325
Kupfer	reinst	−190	1,29
		0	0,944
		100	0,933
Magnesium	reinst	0	0,411
Molybdän	reinst	0	0,343
Natrium	rein	20	0,250
Nickel	99,94	0	0,222
		200	0,175
		500	0,147
Palladium	reinst	0	0,164
Platin	reinst	−190	0,186
		0	0,167
		400	0,186
		1000	0,213
Quecksilber	rein	−50	0,068
Silber	99,98	−190	1,015
		−100	1,008
		0	1,000
		400	0,860
Tantal		20	0,130
Thallium	reinst	0	0,122
Wismut	reinst	0	0,02
Wolfram	99,96	0	0,403
		1000	0,236
		2000	0,324
Zink	reinst	0	0,270
		200	0,253
Zinn	rein	−150	0,189
		0	0,158
		200	0,136

vernachlässigen. Damit reduziert sich die letzte Beziehung auf

$$\frac{d^2 T}{d s^2} + f_1(\lambda) = 0, \tag{5/58}$$

wenn

$$f_1(\lambda) = \frac{O \varepsilon \sigma}{\lambda F} \left(T_m^4 - T_l^4\right) \tag{5/59}$$

und $s = l - x$ der Abstand von der Drahtmitte ist. Mit den Grenzbedingungen $s = 0$, $T = T_1$ und $\frac{dT}{ds} = 0$, ergibt sich

$$\Delta T = T_l - T = \frac{1}{2} f_1 s^2. \tag{5/60}$$

Man kann aus der beobachteten parabolischen Temperaturverteilung in diesem Bereich f_1 und daraus λ bestimmen. Die Verfasser haben Messungen mit einem spektroskopisch reinen *Platin*-Draht durchgeführt und die Temperatur mit einem optischen Pyrometer (s. § 1.53) gemessen. Mit einem Emissionsvermögen $\varepsilon = 0{,}29$ ergab sich eine Wärmeleitzahl von 0,64 W/cm °C für Temperaturen zwischen 1400 bis 1800° K.

5.28 *Meßwerte der Wärmeleitfähigkeit fester Stoffe* (*467*)

In Tabelle 78 sind für eine Reihe von Metallen die Wärmeleitfähigkeitswerte bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Nach Gleichung (5/48) ist die Wärmeleitung in Metallen der *freien Weglänge l* proportional; der spezifische Widerstand läßt sich nach ähnlichen klassischen Vorstellungen zu

$$\varrho = \frac{2 m v}{n e^2 l} \tag{5/61}$$

berechnen, worin m und e Masse und Ladung des Elektrons sind. Da wenigstens innerhalb eines gewissen Bereiches ϱ der absoluten Temperatur proportional ist, wird das Produkt $\varrho \lambda$ unabhängig von l und der Temperatur proportional sein. Tatsächlich gilt für viele Metalle innerhalb eines weiten Temperaturbereiches die Regel

$$\frac{\lambda \cdot \varrho}{T} = \text{const} = 2{,}5 \cdot 10^{-8} \, (\text{V}^2/{}^\circ\text{C}^2). \tag{5/62}$$

Diese Beziehung ist als WIEDEMANN-FRANZsches Gesetz bekannt; in der folgenden Tabelle wird das Produkt für einige Metalle angegeben.

Tabelle 79 $\frac{\lambda \varrho}{T} \cdot 10^8$ *für Metalle*

Metall	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Pb	Fe
$T = 291$°K	2,28	2,36	2,43	2,31	2,42	2,45	2,88
$T = 373$°K	2,32	2,37	2,45	2,33	2,43	2,51	3,00

In Tabelle 80 sind für Legierungen bei verschiedenen Temperaturen die Wärmeleitzahlen angegeben.

Tabelle 80 Thermische Leitfähigkeit von Legierungen

Material	Zusammensetzung	λ (cal/cm s °C)				
		−100	20	200	400	600°C
Schmiedeeisen	99,5 Fe, 0,1 C	—	0,148	0,131	0,108	—
Stahl	99,2 Fe, 0,2 C, 0,3 Mn	—	0,108	0,106	0,097	0,083
Nickelstahl	97,2 Fe, 0,35 C, 0,6 Mn, 1,4 Ni	—	0,111	0,103	0,095	—
V 2 A-Stahl	18 Cr, 8 Ni	—	0,036	—	—	—
Cekas	61 Ni, 16 Cr, 23 Fe	—	0,029	0,035	0,043	—
Konstantan	60 Cu, 40 Ni	0,050	0,054	—	—	—
Manganin	84 Cu, 4 Ni, 12 Mn	0,039	0,052	—	—	—
Messing	70 Cu, 30 Zn	0,211	0,267	0,344	1,353	—
Monel	29 Cu, 67 Ni, 2 Fe, 1 Mn	—	0,053	0,066	0,080	—
Neusilber	62 Cu, 15 Ni, 22 Zn	0,044	0,061	0,094	0,117	—
Duraluminium	94–96 Al, 3–5 Cu	0,300	0,394	0,463	—	—
Invar	35 Ni, 65 Fe	—	0,026	—	—	—
Platin-Iridium	90 Pt, 10 Ir	—	0,074	—	—	—

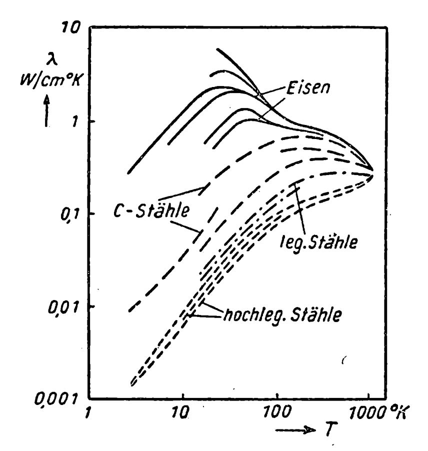


Abb. 268 Thermische Leitfähigkeit von Stählen

Von POWELL (*746*, *747*) wurden die Meßergebnisse an Metallen und Legierungen an Hand eines umfangreichen Materials zusammengestellt. In Abb. 268 ist die thermische Leitfähigkeit von Stählen verschiedener Zusammensetzung in einem Temperaturbereich von 2 bis 1000° K dargestellt, wobei besonders bemerkenswert ist, daß die Wärmeleitung bei höheren Temperaturen fast unabhängig von der Stahlsorte ist.

Von NOBEL (*697*) wurde die thermische Leitfähigkeit verschiedener Stahlsorten und anderer Legierungen nach der in § 5.262 beschriebenen Methode

zwischen 10 und 90° K gemessen. BERMAN (*59*) hat die thermische Leitfähigkeit von *Neusilber*, *rostfreiem Stahl* und *Konstantan* zwischen 2 und 90° K bestimmt. In Tabelle 81 sind nach Messungen von ESTERMANN und ZIMMERMAN (*255*) die Werte für die Wärmeleitfähigkeit von *Monel*, *Inconel*, *rostfreiem Stahl* und einer *Kupfer-Nickel-Legierung* (90 Cu – 10 Ni) zwischen 2,5 und 80° K zusammengestellt.

Tabelle 81 Thermische Leitfähigkeit einiger Legierungen (mW/cm °K)

Temp.	Monel	Inconel	rostfr. Stahl	Cu-Ni-Leg.
2,5°K	3,6	2,0	—	6
4,2	9,1	4,8	2,5	12
10	25	18	6,6	52
20	74,5	40,7	19,8	160
50	136	90	60	300
70	165	100	78	360
80	170	115	85	385

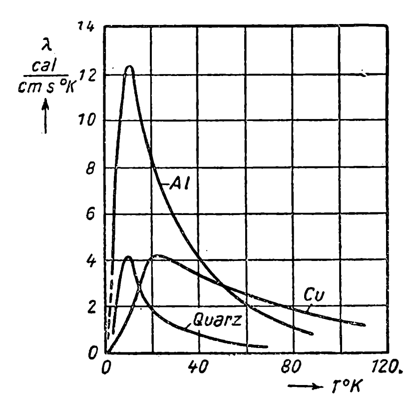


Abb. 269 Thermische Leitfähigkeit von Kupfer, Aluminium und Quarz bei tiefen Temperaturen

Angaben über die Wärmeleitfähigkeit von *Quarz*, *Phönix-Glas* und andere Glassorten im Temperaturbereich zwischen 2 und 90° K wurden von BERMAN (*58*) gemacht; DE HAAS und BIERMASS (*359*) haben *Quarz* bei tiefen Temperaturen untersucht. In Abb. 269 ist die Wärmeleitfähigkeit von *Kupfer*, *Aluminium* und *Quarz* bei tiefen Temperaturen aufgetragen, wobei übereinstimmend mit den theoretischen Vorstellungen ein ausgeprägtes Maximum auftritt. BERMAN (*60*) hat zwischen 2 und 90° K die thermische Leitfähigkeit einiger dielektrischer Substanzen bestimmt und den Einfluß von Neutronenbestrahlung auf einen Quarzkristall studiert.

Die Wärmeleitzahl nichtmetallischer Materialien und Isolationsstoffe bei Zimmertemperatur ist in Tabelle 82 zusammengestellt.

Tabelle 82 Wärmeleitzahlen nichtmetallischer Substanzen

Material	Dichte (g/cm³)	$\lambda \cdot 10^3$ (cal/cm s°C)
Flintglas	3,6–4,7	1,81
Kronglas	2,4–2,6	2,78
Quarzglas	2,21	3,22
Jenaer Glas 16^{III}	2,59	2,31
Hartporzellan	2,29	3,37
Achesongraphit	2,25	403
Bakelit	1,27	0,55
Glimmer	2,6–3,2	1,4
Iporka	0,015	0,075
Trolitul	—	0,38
Eis (— 20°C)	0,92	5,8
Kohlensäure, fest	-78,5°C	1,08
Korkschrot exp.	0,045	0,086
Asbestwolle	0,47	0,37
Glaswolle	0,10	0,14
Schlackenwolle	0,119	0,083

Die theoretisch und experimentell nachgewiesene beträchtliche Abnahme der Wärmeleitfähigkeit von *Pulvern* bei Verminderung des Füllgasdruckes bis zu einigen Torr (wobei die freie Weglänge der Gasmoleküle etwa den Abständen der Pulverteilchen entspricht), wurde von PRINS, SCHENK und SCHRAM (*756*) an MgO und Glaspulver bis zu 10^{-4} Torr untersucht. Die entsprechenden

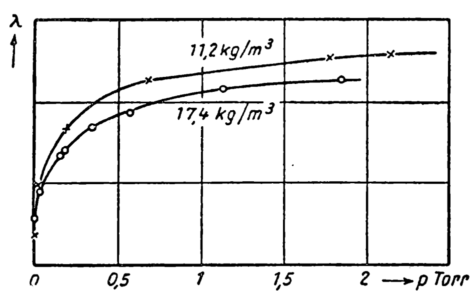


Abb. 270 Thermische Leitfähigkeit von Iporka bei verschiedenen Drücken

Werte für eine Füllung mit Luft, Wasserstoff und Kohlendioxyd zeigen unterhalb von 0,1 Torr einen Abfall der Leitfähigkeit, der besonders bei Wasserstoff sehr steil verläuft. Der für sehr geringe Drücke beobachtete Grenzwert entspricht offenbar der direkten punktförmigen Berührung der Pulverteilchen.

Ein ähnliches Verhalten wurde von VAN PAEMEL (*713*) auch an porösen Isolationsstoffen gefunden, wie Abb. 270 im Fall von *Iporka* zeigt. Von KAYAN und GLASER (*507*) ist der Einfluß des Füllgases auf körnige Isolierstoffe bestimmt worden.

5.3 Wärmeleitung von Flüssigkeiten und Gasen

5.31 *Theorie der Wärmeleitung von Flüssigkeiten und Gasen*

Die Vorstellungen der Wärmeleitung von Gasen und Flüssigkeiten werden mit Hilfe der kinetischen Gastheorie behandelt, die für die Übertragung von Impuls oder Energie die sogenannte Transportgleichung

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{3} N c \bar{l} \operatorname{grad} \mathfrak{G} \tag{5/63}$$

ableitet, in der $\mathfrak{G}$ die Transportgröße, N die Zahl der Moleküle pro cm³, c die mittlere Molekelgeschwindigkeit und $\bar{l}$ die mittlere freie Weglänge bedeuten. Setzt man für $\mathfrak{G}$ die kinetische Energie des Moleküls ein, so gelangt man zu dem Ausdruck für die *Wärmeleitzahl*:

$$\lambda = \frac{1}{3} N \bar{c} \cdot l \cdot c_v = \frac{1}{3} \bar{c} \bar{l} \varrho c_v, \tag{5/64}$$

worin C_v bzw. c_v die molare bzw. spezifische Wärme und ϱ die Dichte des Gases sind. Da nach der kinetischen Gastheorie das Produkt $\bar{l} \cdot \varrho$ eine Konstante ist, soll die Wärmeleitfähigkeit vom Druck *unabhängig* sein, was experimentell in weitem Umfang bestätigt wird. Durch Anwendung der Gleichung (5/63) auf die *innere Reibung* von Gasen gelangt man zu einer ähnlichen Beziehung für die *Viskosität*

$$\eta = \frac{1}{3} N m \bar{c} \bar{l} = \frac{1}{3} \varrho \bar{l}, \tag{5/65}$$

aus der hervorgeht, daß zwischen der Wärmeleitfähigkeit λ und der Zähigkeit η die Relation

$$\lambda = \eta \cdot c_v \tag{5/66}$$

besteht. Die Erfahrung hat diese Proportionalität bis auf einen Faktor auf der rechten Seite durchaus bestätigt, der für einatomige Gase bei 2,5, für mehratomige Gase zwischen 1,66 und 1,96 liegt, wie aus Tabelle 83 hervorgeht.

Tabelle 83 Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit und Viskosität bei Gasen

Gas	$\lambda/\eta \cdot c_v$	Gas	$\lambda/\eta \cdot c_v$
He	2,45	Luft	1,96
Ne	2,50	O_2	1,92
Ar	2,44	CO	1,81
Kr	2,54	CH_4	1,74
X	2,58	CO_2	1,64
H_2	2,00	C_3H_8	1,66

Die aus der Tabelle hervorgehenden Abweichungen sind eine Folge der verschiedenen Verteilungsfunktionen für Wärmeleitung und Reibung, die nicht einer MAXWELL-Verteilung entsprechen. Die von CHAPMAN, ENSKOG und LENNARD-JONES entwickelte exakte Theorie liefert wenigstens für die einatomigen Gase den richtigen Wert $\frac{\lambda}{\eta c_v} = 2{,}57$.

Bei verdünnten Gasen, für die im Vergleich zu den Gefäßabmessungen die freie Weglänge groß wird, nehmen die Wärmeleitzahl und die innere Reibung beträchtlich mit dem Druck ab. In diesem Fall treten nur Wandstöße auf, bei denen die Molekeln die der Temperatur dieser Wand entsprechende Geschwindigkeit erhalten. Unter Vernachlässigung der MAXWELL-Verteilung ergibt sich unabhängig vom Temperaturgefälle die übergehende Wärmemenge (s. Bd. I/1, § 7.22) zu

$$Q = \frac{3}{8} p \sqrt{\frac{3R}{MT}} (T_1 - T_2)$$

und daraus die Wärmeleitfähigkeit des *verdünnten* Gases

$$\lambda = \frac{3}{8} p \sqrt{\frac{3R}{MT}}, \tag{5/67}$$

wobei R die Gaskonstante und M das Molekulargewicht bedeuten. Da die freie Weglänge von *Luft* bei 1 Torr $4{,}62 \cdot 10^{-3}$ cm beträgt, ist der Abfall des Wärmeleitvermögens in einem Rohr vom Radius r bei einem Druck $p = 4{,}6 \cdot \frac{10^{-3}}{r}$ zu erwarten. Infolge der MAXWELL-Verteilung der Geschwindigkeiten erfolgt dieser Übergang stetig und erstreckt sich etwa über zwei Größenordnungen des Druckes.

Die theoretischen Überlegungen zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von *Flüssigkeiten* gehen von den physikalischen Vorgängen in Kristallen kurz unterhalb des Schmelzpunktes aus, wobei ähnlich wie bei den Gasen der Wärmetransport aus den kinetischen Größen berechnet wird. An die Stelle der Molekulargeschwindigkeit tritt in diesem Fall die Schallgeschwindigkeit u; die freie Weglänge l wird durch die mittlere Strecke l' ersetzt, nach deren Durchlaufen die Amplitude eines Wellenzuges auf den Wert $\frac{1}{e}$ abgenommen hat. Damit ergibt sich die Beziehung

$$\lambda = \text{const} \cdot \varrho \cdot u \cdot l' \frac{C_v}{M}, \tag{5/68}$$

wenn ϱ die Dichte und M das Molekulargewicht sind; die Weglänge l' wird von der Größe 1 Å und die Konstante etwa Eins sein.

In Tabelle 84 sind für einige Flüssigkeiten die aus Gleichung (5/68) errechneten und die experimentell gefundenen Werte angegeben, wobei für die Größe const $\cdot\, l'$ der Wert $0{,}95 \cdot 10^{-8}$ cm eingesetzt wurde [s. (*504*)].

Tabelle 84 Wärmeleitzahl von Flüssigkeiten

Flüssigkeit	t (°C)	ϱ	$u \cdot 10^{-2}$ (cm/s)	$\frac{c_p}{M}$ (cal/g °C)	$\lambda \cdot 10^3$ ber.	$\lambda \cdot 10^3$ gem.
Wasser	30	1,00	1500	1,00	1,425	1,440
Toluol	20	0,87	1310	0,38	0,410	0,352
Methylalkohol	15	0,79	1130	0,57	0,483	0,508
Äthyläther	30	0,71	920	0,54	0,335	0,332
Aceton	30	0,79	1140	0,51	0,435	0,430
Schwefelkohlenstoff	0	1,29	1220	0,235	0,351	0,366
Hexan	10	0,66	1050	0,515	0,355	0,355
Oktan	10	0,70	1150	0,52	0,395	0,345

5.32 *Kapillarverfahren für Flüssigkeiten*

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Metallkapillaren mit einem axial befestigten Heizdraht aus Platin oder Nickel, in welche die zu untersuchende Flüssigkeit gefüllt wird. Bezeichnet man den Innendurchmesser der Kapillaren mit d_a, den Drahtdurchmesser mit d_i und die Länge der Meßvorrichtung mit L, so findet man die Wärmeleitung nach Gleichung (5/15) aus der Beziehung

$$\lambda = \frac{U \cdot I \cdot \ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)}{2\pi L\,(T_i - T_a)}, \qquad (5/69)$$

wobei T_i und T_a die Temperaturen des Heizdrahtes bzw. des Außenmantels bedeuten und $U \cdot I$ die elektrische Heizleistung ist. Da der Heizdraht zugleich als Widerstandsthermometer dient, wird aus $\frac{U}{I} = R_t$ die Temperatur T_i bestimmt. Um die Endkorrekturen eliminieren zu können, werden verschiedene Rohrlängen benutzt und die Ergebnisse für $L \to \infty$ extrapoliert. Da bei dieser Methode meist Konvektion auftritt und eine genaue Zentrierung des Drahtes schwierig ist, wird diese meist für Relativmessungen herangezogen.

5.33 *Plattenverfahren*

Bei dieser Methode werden in einem Meßgefäß zwei horizontale Kupferplatten in einem Abstand von einigen Millimetern bis zu einigen Zentimetern angebracht, die mit Thermoelementen zur Temperaturmessung ausgerüstet sind. Um Konvektion möglichst zu vermeiden, ordnet man die elektrisch beheizte Platte oben, die gekühlte unten an (*466*). Für sehr dünne Schichten eignet sich die in Abb. 271 dargestellte Apparatur. Die kreisförmige Heizplatte A aus Kupfer wird innerhalb des dosenförmigen Kühlkörpers B durch ein schlecht wärmeleitendes Doppelrohr C gehalten, durch das gleichzeitig die Heizleitungen und das Thermoelement zugeführt werden. Der Spalt muß auf der Ober- und

Unterseite gleich weit und von der Flüssigkeit vollkommen erfüllt sein. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß nur kleine Temperaturdifferenzen angewandt werden können.

Mit zunehmender Schichtdicke wächst die Gefahr, daß durch freie Konvektion eine größere Wärmeleitfähigkeit vorgetäuscht wird. MEYER und EIGEN

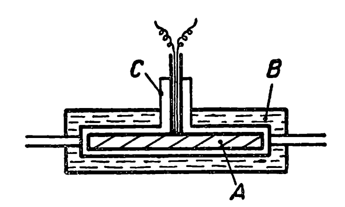


Abb. 271 Lamellenverfahren

(*655*) haben mit einer Flüssigkeitssäule von 5 cm Länge und 3 cm² Querschnitt die Wärmeleitfähigkeit von *Schwerem Wasser* zwischen 10 und 60°C gemessen, wobei die Temperaturdifferenz mit einer Differentialthermosäule bestimmt wurde. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit unterscheidet sich nur um 3% von der gewöhnlichen Wassers. In ähnlicher Weise hat HAMANN (*368*) die Wärmeleitfähigkeit von flüssigen *Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen* untersucht.

5.34 *Zylinder- und Kugelspaltmethoden*

Die Flüssigkeit befindet sich in einem etwa 1 mm dicken Spalt, der von einem beheizbaren Metallzylinder und dem äußeren konzentrischen Hohlzylinder gebildet wird. In Abb. 272 besteht der Heizkörper A aus einem Metallzylinder mit halbkugeligen Endflächen; der Kühlkörper B ist aus Montagegründen geteilt und mit einer Wasserkühlung versehen. Der Heizkörper wird durch zwei thermisch isolierende Stifte S_1 und S_2 zentrisch gehalten. Die Temperatur von A und B wird mit den Widerstandsthermometern T_1 und T_2 gemessen.

Mit Hilfe dieser Apparatur hat RIEDEL (*775*, *776*) die Wärmeleitfähigkeit verschiedener *Mineralöle* und die von *Natron-* und *Kalilauge* veränderlicher Konzentration bestimmt.

Für Messungen bei tiefen Temperaturen haben ZIEBLAND und BURTON (*1008*) ebenfalls den Zylinderspalt für die Untersuchung von flüssigem und gasförmigem *Sauerstoff* angewandt. Die Versuchsanordnung (Abb. 273) besteht aus einem Aluminiumthermostaten A mit eingegossener Rohrwendel R aus rostfreiem Stahl, in welcher flüssiger Stickstoff bei variablem Druck verdampft werden konnte. Die eigentliche Leitfähigkeitszelle befand sich innerhalb eines Autoklaven B aus Monel, der in einer zylindrischen Bohrung in A befestigt war und dessen Verschlußstück C mit Schraubbolzen gasdicht gegen B gepreßt wurde. Die Meßzelle bestand aus dem Monelrohr D mit einer auf Tufnol gewickelten Konstantanheizung H und den Heizzylindern E bzw. E' und E'' aus Monel von 32,8 mm Durchmesser und 100 bzw. 43 mm Länge. Die getrennt beheizbaren Zylinder E' und E'' dienten als Schutzheizung und waren mit Glimmerscheiben

gegen den Hauptheizkörper isoliert. Der Kühlkörper K, der in den Autoklaven B eingepaßt war, bestand aus einem Kupferrohr von 33,3 mm Innendurchmesser. Innenheizer und Kühlkörper wurden durch Pyrexglasstäbchen an beiden Enden von D zentriert. Zur Temperaturmessung waren in feinen Bohrungen in E, E', E'' und K Konstantan-Kupferthermoelemente T_1, T_2, T_3 und T_4

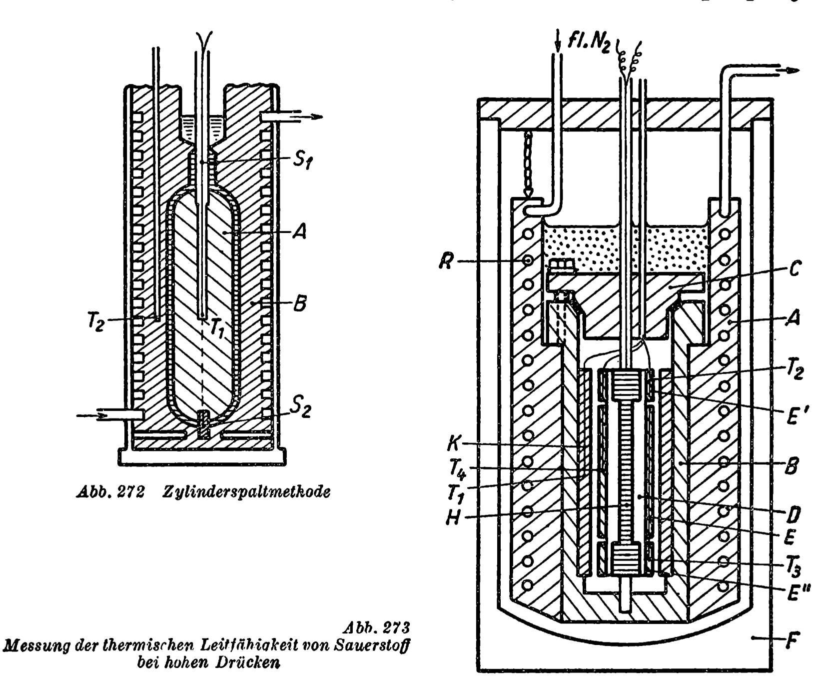


Abb. 272 Zylinderspaltmethode

Abb. 273 Messung der thermischen Leitfähigkeit von Sauerstoff bei hohen Drücken

angebracht, deren Thermokräfte mit einem DIESSELHORST-Kompensator (s. § 1.352) bestimmt wurden. Der Raum zwischen dem Autoklaven und dem Thermostaten wurde mit WOODschem Metall ausgegossen, um eine möglichst homogene Temperaturverteilung zu erzielen. Der gesamte Thermostat wurde an Ketten innerhalb des Metalldewargefäßes F aufgehängt. Mit Hilfe dieses Apparates wurde zwischen 78 und 200° K die thermische Leitfähigkeit flüssigen und gasförmigen Sauerstoffs bis zu Drücken von 150 at gemessen; die Ergebnisse sind in § 5.39 zusammengestellt.

5.35 *Thermische Leitfähigkeit von flüssigem Helium*

Die ersten Messungen oberhalb des λ-Punktes wurden von KEESOM und KEESOM (*520*) an einer flüssigen Heliumschicht von 18 mm Durchmesser und 5 mm Höhe durchgeführt, wozu zwei Kupferscheiben mit Heizer und Phosphorbronzethermometer benutzt wurden. Die Versuchsanordnung, mit der später BOWERS (*100*) zwischen 2,2 und 4° K seine Untersuchungen durchführte, ist in Abb. 274 wiedergegeben. Auf den nach unten offenen Kupferzylinder A mit

einer ebenen Abschlußplatte B, die als Kühlfläche diente, war durch eine Kupfer-Glas-Einschmelzung ein kleines DEWAR-Gefäß D aufgesetzt. In dem dadurch entstandenen Meßvolumen, das von flüssigem Helium umgeben war, konnte Helium bei verschiedenen Temperaturen kondensiert werden. Auf die Platte B war durch drei dünnwandige Stützen S aus Neusilberrohr die elektrisch beheizbare Kupferplatte H aufgesetzt. Zur Messung des Temperaturgradienten wurden zwei Widerstandsthermometer T_1 und T_2 aus Bleidraht benutzt, die auf Bernsteinrähmchen gewickelt und gleichfalls an den Stützen S befestigt waren. Bei einer Temperaturdifferenz von 0,1 bis 0,2° K wurde bei 4° K eine Wärmeleitfähigkeit von $7 \cdot 10^{-5}$ cal/cm s °K gefunden, die bei 2,2° K um etwa 50% geringer wird (*339*).

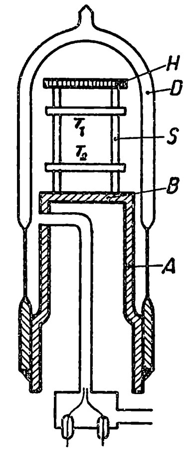



Abb. 274 Messung der thermischen Leitfähigkeit von flüssigem Helium

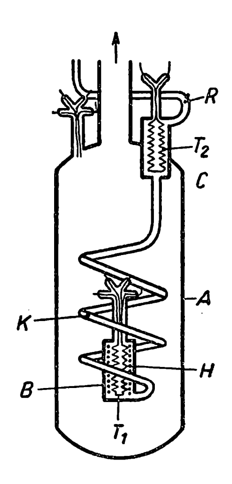


Abb. 275 Messung der thermischen Leitfähigkeit von Helium II

Unterhalb des λ-Punktes nimmt bekanntlich die Wärmeleitfähigkeit von Helium II außerordentlich stark zu und erfordert besondere Meßverfahren. In Abb. 275 ist die Versuchsanordnung schematisch dargestellt, mit der KEESOM, SARIS und MEYER (*530*) ihre Messungen zwischen 1 und 2,1° K durchführten. Im Vakuumgefäß A, das sich in einem Heliumbad befand, ist das kleine Meßgefäß B aus Kupfer angebracht, das eine Heizwicklung H und das Widerstandsthermometer T_1 aus Phosphorbronze enthält. Ein zweites Kupfergefäß C mit dem Thermometer T_2 ist in den Vakuumbehälter A eingelötet und mit B durch eine dünne gewendelte Kapillare K aus Neusilber oder V 2 A-Stahl verbunden. Durch eine zweite Kapillare R werden die beiden Meßgefäße mit flüssigem Helium gefüllt; durch Abpumpen des Heliumbades läßt sich die Temperatur T_2 und durch Beheizen von B eine etwas höhere Temperatur T_1 einstellen. Aus der elektrischen Heizleistung in H, dem Querschnitt und der Länge der Kapillaren und der gemessenen Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ läßt sich mit Berücksichtigung der sonstigen Verluste die Wärmeleitfähigkeit berechnen (Ergebnisse siehe § 5.39).

5.36 *Nichtstationäre Meßverfahren bei Flüssigkeiten*

Das in § 5.244 besprochene Verfahren, bei dem in einer zylindrischen Anordnung die Temperaturänderung des Heizdrahtes als Funktion der Zeit beobachtet wird, eignet sich gleichfalls für Flüssigkeiten. Die Wärmeleitfähigkeit errechnet sich aus der zugeführten elektrischen Heizleistung q und den zu den Zeiten t_1 und t_2 gemessenen Temperaturen T_1 bzw. T_2 mit Hilfe der Gleichung (5/39) zu

$$\lambda = \frac{\dot{q}}{4\pi(T_1 - T_2)} \ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right).$$

VAN DER HELD und DRUNEN (*389*) haben diese bereits 1931 von STÅLHANE und PYK vorgeschlagene Methode verbessert. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in ein Glasröhrchen gefüllt, in dessen Mitte ein durch eine dünne Glaskapillare vor Benetzung geschützter Konstantandraht gespannt ist. Durch ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement wird in der Mitte des mit konstanter Leistung beheizten Drahtes der zeitliche Verlauf der Temperatur gemessen. Um die endliche Länge der Meßanordnung zu berücksichtigen, werden Parallelmessungen mit verschieden langen Heizdrähten gemacht oder rechnerisch Korrekturen eingeführt. Nach einer von NUSSELT angegebenen Formel läßt sich die kritische Versuchszeit angeben, nach deren Ablauf Konvektion einsetzt und die Wärmeübertragung durch Leitung durch einen Mitführungsanteil vergrößert wird. Experimentell wird der Konvektionsbeginn durch einen Knick in der Temperaturkurve angezeigt. Die Genauigkeit dieses Verfahrens, das für eine Reihe organischer und anorganischer Flüssigkeiten angewandt wurde, liegt bei $\pm$ 2%.

In einer neueren Arbeit haben VAN DER HELD, HARDEBOL und KALSHOVEN (*390*) dieses nichtstationäre Verfahren eingehend diskutiert und kommen zu dem Schluß, daß bei Anwendung kurzer Versuchszeiten (Verhinderung der Konvektion) außerdem Dichte und spezifische Wärme der Flüssigkeit bekannt sein müssen, um aus dem Temperaturverlauf die gesuchte Größe ermitteln zu können. Um diesen Nachteil zu umgehen, wird empfohlen, die Versuchszeit zu verlängern und die Konvektion durch Rotation des Meßgefäßes zu unterbinden.

5.37 *Heizdrahtverfahren für Gase und Dämpfe*

Bei dieser Methode wird ein elektrisch beheizter Draht, der axial im zylindrischen Versuchsrohr gespannt ist, sowohl als Heizer als auch zur Temperaturmessung benutzt. Infolge der Wärmeableitung an den Drahtenden besitzt nur der Mittelabschnitt des Drahtes konstante Temperatur und verbürgt eine radiale Wärmeübertragung an das Rohr. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, werden folgende Meßverfahren benutzt:

5.371 Methode nach SCHLEIERMACHER

Der meist sehr dünne Platinheizdraht (0,05 bis 0,1 mm Durchmesser) ist axial in einem senkrecht stehenden Versuchsgefäß aus Glas oder Metall ausgespannt und wird mit konstantem Strom beheizt. Das Außenrohr von 1 bis 10 mm

Durchmesser befindet sich in einem Flüssigkeitsbad oder bei Hochtemperaturversuchen in einem elektrischen Röhrenofen. Um den Spannungsabfall am Mittelteil des Drahtes, dessen Temperatur konstant ist, messen zu können, werden zwei sehr dünne Potentialdrähte mit dem Heizdraht verschweißt und seitlich aus dem Hüllrohr herausgeführt. Ist der stationäre Zustand erreicht, so errechnet sich die Wärmeleitzahl aus der Beziehung (5/15) zu

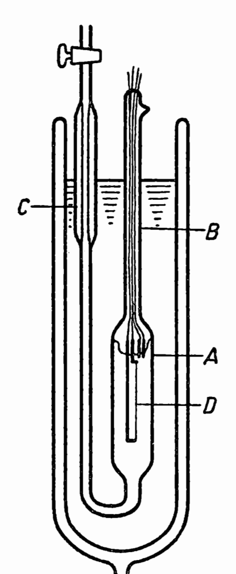


Abb. 276 Leitfähigkeitszelle

$$\lambda = (\dot{q} - \dot{q}_s)\,\frac{\ln\left(\dfrac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi L\,(T_1 - T_2)}, \qquad (5/70)$$

wobei $\dot{q} = I \cdot U_L$ die elektrische Heizleistung ist, die vom Mittelabschnitt L des Drahtes abgegeben wird, $\dot{q}_s$ die Strahlungswärme, r_1 bzw. r_2 die Radien und T_1 bzw. T_2 die Temperaturen des Heizdrahtes und des Außenrohres bedeuten.

5.372 Verfahren nach Goldschmidt

Bei dieser Methode werden zwei verschieden lange Versuchsgefäße gleichen Durchmessers benutzt und durch Extrapolation auf die Drahtlänge Unendlich der Einfluß der kälteren Drahtenden eliminiert. Von Eucken (*257*) wurde diese Anordnung zur Untersuchung von *Helium* zwischen 400 und 20° K benutzt.

5.373 Differentialverfahren

Der Einfluß der Wärmeableitung durch die Drahtenden und der Strahlungsverluste läßt sich durch Verwendung zweier Meßgefäße gleicher Abmessungen berücksichtigen, von denen das Vergleichsrohr evakuiert oder mit einem Gas bekannten Wärmeleitvermögens gefüllt ist. Vielfach wird dieses Verfahren zur Analyse von Gasgemischen benutzt. Stewart und Squires (*893*) bestimmten mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit das Relativverhältnis von *Ortho- und Parawasserstoff*; die Versuchsanordnung ist in Abb. 276 wiedergegeben. Die U-förmige Leitfähigkeitszelle A besteht aus einem 15 cm langen Glasrohr von 3 cm Durchmesser, in dem die Stromzuführungs- und Potentialleitungen eingeschmolzen sind. Der Heizdraht D aus Wolfram von 2,6 cm Länge und 12 μ Durchmesser ist axial in diesem Rohr ausgespannt; die vier Zuleitungen werden durch den evakuierten Rohransatz B herausgeführt. In ähnlicher Weise wird die Gaszuleitung als evakuiertes Mantelrohr C ausgebildet, um bei schwankendem Flüssigkeitsniveau des Stickstoffbades Druckänderungen in der Zelle zu verhindern. Heizstrom und Spannungsabfall werden mit einem Kompensator auf etwa 10^{-5} genau bestimmt, womit sich die Zusammensetzung des Wasserstoffgases auf etwa 0,1% genau angeben läßt.

5.38 *Verschiedene Meßmethoden*

Das in § 5.33 beschriebene Lamellenverfahren ist grundsätzlich auch für Gase anwendbar, wird jedoch nur selten benutzt. Von HERCUS und SUTHERLAND (*399*) wird diese Methode näher beschrieben.

Die thermische Leitfähigkeit bei *hohen Temperaturen*, deren Messung wegen des Einflusses der Konvektion große Schwierigkeiten bereitet, bestimmt STRICKLER (*902*) aus der Wärmeleitfähigkeit eines porösen Materials, wie Kieselgur oder Magnesia, in dessen Poren sich das zu untersuchende Gas befindet. Durch Veränderung der Porengröße und Extrapolation auf die Porösität Eins ergibt sich daraus die gesuchte Gaseigenschaft. Beim Beladen desselben Materials mit verschiedenen Gasen kann auch das Verhältnis der λ-Werte der einzelnen Gase bestimmt werden, ohne daß eine Extrapolation erforderlich ist.

Weitere Verfahren für die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei hohen Drücken werden von FRANCK (*282*) und MICHELS und BOTZEN (*657*) angegeben.

5.39 *Ergebnisse* [s. a. Tabelle 84, (*467*)]

In Tabelle 85 ist für einige anorganische und organische Flüssigkeiten die Wärmeleitfähigkeit λ in cal/cm s °C beim Druck 1 at angegeben.

Tabelle 85 Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten

Substanz	Temp. (°C)	$10^3 \cdot \lambda$	Substanz	Temp. (°C)	$10^3 \cdot \lambda$
Ammoniak	0	1,29	Glyzerin	20	0,682
(unter Sättigungs-	20	1,18	Nitrobenzol	20	0,362
druck)	100	0,75	Tetrachlorkohlen-		
			stoff	0	0,025
Sauerstoff	−200	0,498	Toluol	20	0,333
Stickstoff	−200	0,495	Xylol	20	0,348
Schwefeldioxyd	0	0,518	Benzin	20	0,333
Schwefelsäure	20	0,75	Olivenöl	20	0,402
Anilin	20	0,412	Paraffinöl	20	0,297
Äthylalkohol	20	0,430	Petroläther	20	0,313
Benzol	20	0,362	Transformatorenöl	20	0,313
Chloroform	20	0,283	Zylinderöl	20	0,367
Freon 12	20	0,017			

Die Wärmeleitfähigkeit von *Metallen* im flüssigen Zustand ist in Tabelle 86, die wäßriger Salzlösungen in Tabelle 87 zusammengestellt.

Messungen an kältetechnischen Salzlösungen sind von RAU (*765*), an *Glykolen* von KRAUSS (*564*), an flüssigem *Deuterium* zwischen 19 und 26° K von POWERS, MATTOX und JOHNSTON (*752*) durchgeführt worden. RIEDEL (*775, 776*) hat die Wärmeleitfähigkeit von Mischungen verschiedener organischer

Tabelle 86 Wärmeleitfähigkeit flüssiger Metalle

Metall	Temp. (°C)	$10^3 \cdot \lambda$ (cal/cm s°C)
Aluminium	700	217
Antimon	700	47
Blei	400	39
Natrium	100	200
Quecksilber	20	20,8
	100	25
	200	29,3
Wismut	300	39
Zink	500	139
Zinn	300	78

Tabelle 87 Wärmeleitfähigkeit wäßriger Salzlösungen

Gelöster Stoff	Konzentration in g/100 g Lösung	Temperatur (°C)	$10^3 \cdot \lambda$
Calciumchlorid	29	0	1,12
		–20	1,07
		–40	1,00
Magnesiumchlorid	20	0	1,10
		–10	1,03
		–20	0,96
		–30	0,98
Ammoniumchlorid	18	0	1,14
		–10	1,12
		–15	1,10

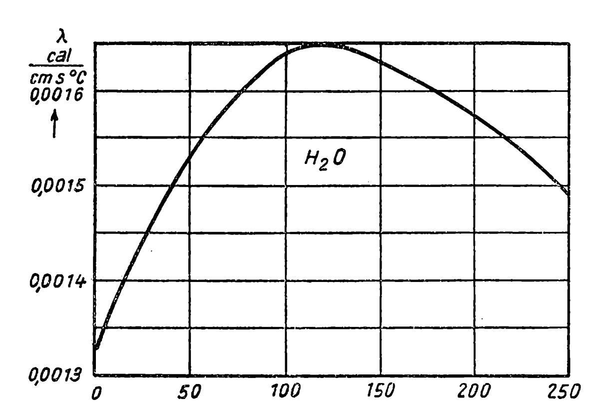


Abb. 277 Thermische Leitfähigkeit von Wasser

Verbindungen mit Wasser und einiger Mineralöle bestimmt. In Abb. 277 ist die Wärmeleitfähigkeit von *Wasser* als Funktion der Temperatur dargestellt.

Die außerordentlich hohe thermische Leitfähigkeit von *Helium II*, d.h. unterhalb von 2,19° K, die maximal die von Kupfer bei Zimmertemperatur erreicht und vom Temperaturgradienten abhängt (*24*), ist in Abb. 278 für verschiedene Temperaturen dargestellt.

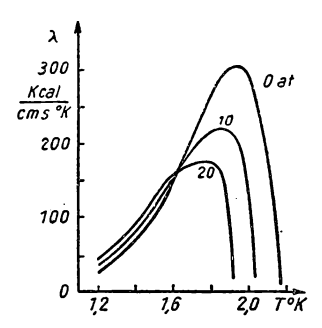


Abb. 278 Wärmeleitfähigkeit von Helium II

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit für einige *Gase* ist aus Tabelle 88 ersichtlich ($10^3 \cdot \lambda$ in cal/cm s °C).

Tabelle 88 Wärmeleitfähigkeit von Gasen

Temp. (°C)	Argon	Neon	Xenon	Helium	Luft	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff
-200	—	—	—	0,141	—	—	—	0,123
-180	0,0156	—	—	0,163	0,0212	0,0204	0,0215	0,155
-150	0,0195	—	—	0,195	0,0287	0,0278	0,0278	0,203
-100	0,0258	—	—	0,247	0,0392	0,0387	0,0395	0,278
- 50	0,0322	—	—	0,298	0,0488	0,0492	0,0492	0,350
0	0,0388	0,111	0,0123	0,343	0,0578	0,0585	0,0581	0,418
20	0,0411	—	—	0,362	0,0610	0,0625	0,0610	0,443
40	0,0438	—	—	0,375	0,0646	0,0657	0,0640	0,469
60	0,0466	—	—	0,388	0,0681	0,0692	0,0669	0,497
80	0,0492	—	—	0,398	0,0710	0,0724	0,0704	0,522
100	0,0515	—	—	0,408	0,0740	0,0758	0,0734	0,547
150	—	—	—	—	0,0818	0,0834	0,0802	0,608
200	—	—	—	—	0,0884	—	—	0,658
250	—	—	—	—	—	—	—	0,694
300	—	—	—	—	—	—	—	0,723

Die thermische Leitfähigkeit von *Gasgemischen* wurde von BOCK (*87*) an Hand von Modellbetrachtungen behandelt; Mischungen von organischen Dämpfen aus nichtpolaren und polaren Substanzen wurden eingehend von BENNETT und VINES (*54*) experimentell untersucht.

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Gasen läßt sich unter Zuhilfenahme der Gleichung (5/66) aus der SUTHERLANDschen Formel

$$\eta = \frac{B\sqrt{T}}{1 + \frac{C}{T}} \tag{5/71}$$

für die Viskosität ableiten, worin B und C Stoffkonstanten sind.

5.4 Wärmeübergang durch Konvektion (*97, 345, 554, 653*)

5.41 *Wärmeübergang und Wärmedurchgang*

Der Wärmeaustausch zwischen einer festen Oberfläche mit der Temperatur T_0 und einem Gas oder einer Flüssigkeit, deren Temperatur T_f beträgt, wird durch die allgemeine Beziehung

$$\dot{Q} = \alpha F \, (T_f - T_0) \tag{5/72}$$

beschrieben, wobei F die Flächengröße ist und α die Wärmeübergangszahl bedeutet, deren Dimension cal/cm² s °C bzw. im technischen Maßsystem kcal/m²h °C ist. Die Wärmeübergangszahl hängt nicht nur vom übertragenden Medium selbst, sondern auch von dessen Bewegungszustand an der festen Oberfläche ab.

Wird Wärmeenergie von einer Flüssigkeit oder einem Gas an eine Wand übertragen und diese von der anderen Seite durch eine Flüssigkeit oder ein Gas gekühlt, so spricht man vom *Wärmedurchgang*, der analog zu Gleichung (5/72) durch die Beziehung

$$\dot{Q} = kF \, (T_a - T_b) \tag{5/73}$$

erfaßt wird. Dabei sind T_a und T_b die Flüssigkeitstemperaturen zu beiden Seiten der Trennwand und k die *Wärmedurchgangszahl.* In Abb. 279 ist schematisch die Temperaturverteilung zu beiden Seiten der Wand dargestellt, deren Oberflächen die Temperaturen T_1 bzw. T_2 annimmt. Die einzelnen Temperaturdifferenzen ergeben sich dabei zu

$$\begin{aligned} T_a - T_1 &= \frac{\dot{Q}}{\alpha_1} \cdot F, \\ T_1 - T_2 &= \frac{\delta \dot{Q}}{\lambda} \cdot F, \\ T_2 - T_b &= \frac{\dot{Q}}{\alpha_2} \cdot F. \end{aligned} \tag{5/74}$$

Durch Addition der Gleichungen (5/74) und Vergleich mit Gleichung (5/73) findet man

$$T_a - T_b = \frac{\dot{Q}}{F}\left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}\right) = \frac{\dot{Q}}{F} \cdot \frac{1}{k}. \tag{5/75}$$

Daraus ergibt sich die Wärmedurchgangszahl zu

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}. \tag{5/76}$$

Werden die Wandtemperaturen über die Wanddicke und die Flüssigkeitstemperaturen T_a und T_b in den Entfernungen $\frac{\lambda}{\alpha_1}$ bzw. $\frac{\lambda}{\alpha_2}$ von der Wandoberfläche aufgetragen (Abb. 280), so müssen die Endpunkte A und B nach Gleichung (5/74) auf der Verlängerung des linearen Temperaturverlaufes in der Wand liegen.

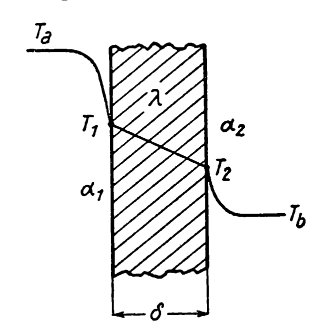


Abb. 279 Wärmedurchgang durch eine Wand

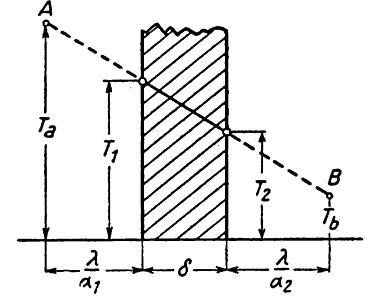


Abb. 280 Wärmedurchgang

Aus der Kontinuität der Wärmeströmung folgt, daß bei jedem Wärmeübergang zwischen dem Temperaturgefälle $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_0$ unmittelbar unter der Oberfläche der Wand und der Temperaturdifferenz $T_0 - T_f$ zwischen Wand und Flüssigkeit die Beziehung

$$\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_0 = \alpha (T_0 - T_f) \tag{5/77}$$

gelten muß.

5.42 *Ähnlichkeitstheorie der Wärmeübertragung*

Die Wärmeübertragung zwischen einer festen Oberfläche und einem strömenden flüssigen oder gasförmigen Medium ist ein Problem der Hydromechanik, das mit der Übertragung thermischer Energie gekoppelt ist. Aus diesem Grund müssen die hydrodynamischen Grundgleichungen mit der allgemeinen Differentialgleichung (5/4) der Wärmeleitung verknüpft werden.

Unter Beschränkung auf stationäre Vorgänge und Geschwindigkeiten, die klein gegen die Schallgeschwindigkeit sind, gilt die *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\, w_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\varrho\, w_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\varrho\, w_z) = 0, \tag{5/78}$$

wobei w_x, w_y und w_z die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors $\mathfrak{w}$ und ϱ die Dichte sind.

Die *Bewegungsgleichungen für zähe Flüssigkeiten* beschreiben das Gleichgewicht der auf ein Flüssigkeitsteilchen wirkenden Kräfte und setzen die zur Beschleunigung eines Masseteilchens erforderliche Kraft der Summe aus Druckgefälle, Zähigkeitskräften und Auftrieb gleich. Legt man die Richtung der Erdbeschleunigung g in die X-Achse und führt die *kinematische Zähigkeit* $\nu = \eta/\varrho$ ein, so lauten diese Beziehungen:

$$\begin{aligned} w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} &= -\frac{1}{\varrho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \nu\, \Delta w_x + g\beta\,\vartheta, \\ w_x \frac{\partial w_y}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_y}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_y}{\partial z} &= -\frac{1}{\varrho} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \Delta w_y, \\ w_x \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_z}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} &= -\frac{1}{\varrho} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \Delta w_z, \end{aligned} \qquad (5/79)$$

wobei p der Druck ist und Δw_x, Δw_y und Δw_z die LAPLACE-Operatoren der Geschwindigkeitskomponenten bedeuten.

Schließlich sagt die *Energiegleichung* aus, daß im stationären Zustand in ein Volumenelement gerade soviel Energie durch Strömung hineingeführt wird, wie durch Wärmeleitung daraus abfließt. Werden die Druckenergie und die Reibungswärme dabei vernachlässigt, so lautet die Beziehung

$$w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_y \frac{\partial T}{\partial y} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \qquad (5/80)$$

wenn mit a die Temperaturleitzahl (s. § 5.21) bezeichnet wird.

In den drei Gleichungen (5/78), (5/79) und (5/80) kommen die drei Koordinaten x, y und z als unabhängige Variable und als Unbekannte die Größen $\mathfrak{w}$, T und p vor. Die Lösungen dieses Gleichungssystems sind die räumlichen Felder:

$$\begin{aligned} &\text{Geschwindigkeitsfeld} \quad & w_x &= f_{wx}(x, y, z), \\ & & w_y &= f_{wy}(x, y, z), \\ & & w_z &= f_{wz}(x, y, z); \\ &\text{Temperaturfeld} & T &= f_T(x, y, z); \\ &\text{Druckfeld} & p &= f_p(x, y, z), \end{aligned}$$

wobei das Druckfeld aus den beiden anderen Feldern bestimmt werden kann. In diese Funktionen f gehen die Konstanten der Differentialgleichungen: Erdbeschleunigung g, Dichte ϱ, kinematische Zähigkeit ν, Temperaturleitzahl a und Ausdehnungskoeffizient β ein; hinzu treten als *Grenzbedingungen:* Größe und Gestalt der Begrenzungsflächen, Geschwindigkeitsverteilung der eintretenden Flüssigkeit, Temperaturverteilung an der Begrenzungswand und in der eintretenden Flüssigkeit.

Nur in wenigen einfachen Fällen sind Lösungen der drei Differentialgleichungen bekannt. NUSSELT hat in einer grundlegenden Arbeit gezeigt, daß man durch Ähnlichkeitsbetrachtungen zu wichtigen allgemeinen Aussagen kommen kann, d.h., wenn Vorgänge, die sich in geometrisch ähnlicher Begrenzung bei ähnlichen Grenzbedingungen abspielen, verglichen werden.

Zur Erläuterung des Prinzips der Ähnlichkeit soll eine *ebene* Strömung betrachtet werden, bei der die Stromrichtung in der X-Achse liegt; die Gleichung (5/79) vereinfacht sich hierfür zu

$$w\frac{dw}{dx} = -\frac{1}{\varrho}\cdot\frac{dp}{dx} + \nu\frac{d^2w}{dy^2}, \tag{5/79a}$$

wenn die Schwerkraft vernachlässigt wird. Man nennt zwei Strömungen *ähnlich*, wenn die entsprechenden Längen, Drücke, Geschwindigkeiten, Dichten und Zähigkeiten einer Vergleichsströmung durch Multiplikation mit konstanten Faktoren aus der ersten Strömung abgeleitet werden können; d.h. wenn

$$\frac{l}{l'} = \frac{x}{x'} = \frac{y}{y'} = k_l, \quad \frac{p}{p'} = k_p, \quad \frac{w}{w'} = k_w, \quad \frac{\varrho}{\varrho'} = k_\varrho \quad \frac{\nu}{\nu'} = k_\nu.$$

Das ist immer der Fall, wenn für beide Strömungen dieselben Differentialgleichungen und gleiche Anfangs- und Grenzbedingungen gelten. Setzt man die Proportionalitätsfaktoren k in die entsprechende Gleichung der zweiten Strömung ein, so ergibt sich

$$\frac{k_w^2}{k_l}\cdot w\frac{dw}{dx} = -\frac{1}{k_\varrho}\cdot\frac{k_p}{k_l}\cdot\frac{1}{\varrho}\cdot\frac{dp}{dx} + k_\nu\frac{k_w}{k_l^2}\cdot\nu\frac{d^2w}{dy^2}. \tag{5/79b}$$

Die beiden Gleichungen (5/79a) und (5/79b) sind nur dann identisch, wenn

$$\frac{k_p}{k_\varrho\cdot k_l} = \frac{k_\nu\cdot k_w}{k_l^2} = \frac{k_w^2}{k_l},$$

woraus folgt

$$\frac{k_w\cdot k_l}{k_\nu} = 1; \quad \frac{k_p}{k_\varrho\cdot k_w^2} = 1.$$

Eliminiert man die Proportionalitätsfaktoren aus diesen Beziehungen, so findet man

$$\frac{w\cdot l}{\nu} = \text{const} = \text{Re (REYNOLDSsche Zahl)}, \tag{5/81}$$

$$\frac{p}{\varrho w^2} = \text{const} = \text{Eu (EULERsche Zahl)}, \tag{5/82}$$

wobei die beiden Kennzahlen nicht voneinander unabhängig sind, wie aus der Ableitung folgt; d.h. $\text{Eu} = f(\text{Re})$.

Zwei Flüssigkeitsströmungen sind also ähnlich, wenn bei ähnlichen Anfangs- und Grenzbedingungen die REYNOLDSschen Zahlen in beiden Fällen gleich sind.

In ähnlicher Weise läßt sich aus der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung (5/4)

$$\frac{w \cdot l}{a} = \text{const} = \text{Pé (PÉCLETsche Kennzahl)} \tag{5/83}$$

ableiten. Zwei Wärmeströmungen in Flüssigkeiten oder Gasen sind also ähnlich, wenn bei ähnlichen Grenz- und Anfangsbedingungen die REYNOLDSsche und PÉCLETsche Kennzahl übereinstimmen.

Von besonderer Bedeutung für die Probleme des Wärmeübergangs ist eine Kennzahl, die man erhält, wenn man die Gleichung für die Wärmeleitung

$$\dot{Q} = -\lambda \frac{dT}{dx} F$$

mit der für den Wärmeübergang (5/72) vergleicht. Es folgt daraus

$$\frac{\alpha}{\lambda} = -\frac{dT}{dx} \cdot \frac{1}{T_f - T_0} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha \cdot l}{\lambda} = \frac{dT}{dx} \cdot \frac{l}{T_0 - T_f}.$$

Da das Temperaturfeld nur von Re und Pé abhängt, muß auch die aus der obigen Beziehung hervorgehende dimensionslose Größe nur eine Funktion der beiden Kennzahlen sein. Man nennt

$$\frac{\alpha \cdot l}{\lambda} = \text{const} = \text{Nu (NUSSELTsche Kennzahl)}. \tag{5/84}$$

Nach der schematischen Darstellung in Abb. 279 kann man sich den Wärmeübergangswiderstand $\frac{1}{\alpha}$ durch eine an der Oberfläche haftende ruhende Schicht des strömenden Mediums (*Grenzschicht*) erzeugt denken, die das ganze Temperaturgefälle aufnimmt und die Dicke δ bzw. die Wärmeleitfähigkeit λ besitzt. Aus Gleichung (5/84) folgt, daß die Grenzschichtdicke

$$\delta = \frac{\lambda}{\alpha} \tag{5/85}$$

betragen muß, womit die NUSSELTsche Kennzahl eine unmittelbare Bedeutung gewinnt.

Aus der Ableitung der einzelnen Kenngrößen geht hervor, daß auch eine beliebige Kombination der bisher eingeführten Kennzahlen zu Ähnlichkeitsbetrachtungen herangezogen werden kann. Von Bedeutung ist insbesondere

$$\frac{\text{Pé}}{\text{Re}} = \frac{\nu}{a} = \text{const} = \text{Pr (PRANDTLsche Zahl)}, \tag{5/86}$$

die nur die Stoffeigenschaften des Mediums enthält.

Aus der Differentialgleichung (5/79) läßt sich ferner noch eine weitere Kennzahl ableiten, die den Auftrieb $g\beta\vartheta$ (ϑ Übertemperatur) berücksichtigt; sie lautet

$$\frac{l^2\vartheta\beta g}{\nu^2} = \text{const} = \text{Gr (Grashofsche Zahl)}. \tag{5/87}$$

Wendet man die Ähnlichkeitstheorie auf die Probleme des Wärmeübergangs an, so kann das Problem oft dadurch vereinfacht werden, daß man diese für solche Strömungen untersucht, bei denen höchstens zwei unabhängige Variable vorkommen. Bei vielen Anwendungen überwiegen die äußeren Kräfte auf die Flüssigkeitsströmung, so daß die geringen thermischen Auftriebskräfte vernachlässigt werden können. Bei einer solchen *erzwungenen Strömung* verschwindet die Abhängigkeit von Gr, und das Wärmeübergangsproblem läßt sich auf die Beziehung

$$\text{Nu} = \varphi\,(\text{Re}, \text{Pr}) \tag{5/88}$$

zurückführen. Für *Gase* läßt sich die PRANDTL-Zahl nach der kinetischen Gastheorie berechnen; es ergibt sich, daß $\text{Pr} = \frac{\nu}{a}$ eine von der Temperatur und dem Druck unabhängige Stoffgröße ist, die nur die Atomzahl enthält. Es gilt für:

Atomzahl	1	2	3	4 und mehr
Pr	0,27	0,73	0,83	ungefähr 1.

Für Gase gilt demnach die einfache Beziehung

$$\text{Nu} = \varphi\,(\text{Re})\,. \tag{5/88a}$$

Da für *Gase* sich die beiden Kenngrößen Re und Pé nur durch den konstanten Faktor Pr unterscheiden, müssen bei gleichen Randbedingungen *Temperatur- und Geschwindigkeitsfeld* ähnlich sein.

Für tropfbare Flüssigkeiten hängt Pr stark von der Temperatur ab. Bei einer anderen Problemstellung wird die Flüssigkeitsbewegung allein durch die Auftriebskräfte hervorgerufen; man spricht von *freier Strömung* oder *natürlicher Konvektion.* In diesem Fall ist der Wärmeübergang nur von den beiden Kenngrößen Gr und Pr abhängig, d.h.

$$\text{Nu} = \varphi\,(\text{Gr}, \text{Pr})\,. \tag{5/89}$$

In *zähen* Flüssigkeiten können oft die Trägheitskräfte gegen die Reibungskräfte und den Auftrieb vernachlässigt werden; damit verschwinden in den Gleichungen (5/79) die linken Seiten. Durch diese Vereinfachung bleibt für Ähnlichkeitsbetrachtungen nur eine einzige Kenngröße Gr · Pr übrig, und es wird aus Gleichung (5/89)

$$\text{Nu} = \varphi\,(\text{Gr}\cdot\text{Pr}) = \varphi\left(\frac{l^2\,\vartheta\beta g}{\nu^2}\right). \tag{5/89a}$$

Diese Ähnlichkeitsbetrachtungen werden erheblich durch die Abhängigkeit der Stoffwerte λ, ν, β und a von der Temperatur eingeschränkt. Nach einem

Vorschlag von NUSSELT lassen sich bei großen Temperaturunterschieden *mittlere Stoffwerte*

$$\lambda_m = \frac{1}{T_1 - T_2} \int\limits_{T_1}^{T_2} \lambda \, dT, \qquad \nu_m = \frac{1}{T_1 - T_2} \int\limits_{T_1}^{T_2} \nu \, dT$$

einführen, für die in vielen Fällen der algebraische Mittelwert gesetzt werden kann. Ferner lassen sich nach NUSSELT für Gase die Ähnlichkeitsgesetze erweitern, wenn die Veränderlichkeit der Stoffwerte durch Potenzgesetze der Art

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^m, \quad \nu = \nu_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^n$$

ausgedrückt wird. In den Gleichungen (5/88), (5/88a), (5/89) und (5/89a) tritt damit auf der rechten Seite eine neue Kenngröße $\frac{T_0}{T_\infty}$ auf, wobei T_0 und T_∞ die Temperaturen an der Wand bzw. in großem Abstand von dieser bedeuten.

5.43 *Wärmeübergang und Strömungswiderstand*

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß infolge Ähnlichkeit der Differentialgleichungen des Geschwindigkeits- und Temperaturfeldes zwischen beiden eine enge Verwandtschaft zu erwarten ist. Vergleicht man im ebenen Temperaturfeld die Wärmestromdichte [s. Gleichung (5/1a)]

$$\dot{j} = -\lambda \frac{dT}{dy} = a \frac{d(c_p \gamma T)}{dy} \tag{5/90}$$

und die *Schubspannung* in einer laminaren Strömung

$$\tau = -\eta \frac{dw}{dy} = -\nu \frac{d(\varrho w)}{dy}, \tag{5/91}$$

wobei die Y-Richtung senkrecht auf der Begrenzungswand steht, so treten in diesen Beziehungen der Gradient des Wärmeinhalts $c_p \gamma T$ und der des Impulses ϱw auf. Aus den Gleichungen (5/90) und (5/91) folgt

$$\dot{j} = \tau \frac{g c_p}{\mathrm{Pr}} \cdot \frac{dT}{dy}, \tag{5/92}$$

wobei Pr die PRANDTLsche Zahl ist.

Durch ähnliche Überlegungen findet man bis auf die Kennzahl Pr dieselbe Beziehung auch für eine *turbulente* Strömung. Wendet man diese Formel auf den Wärmeübergang an einer ebenen Platte der Fläche F an, so erhält man

$$\dot{Q} = \tau F g c_p \frac{T_1 - T_0}{w_0}, \tag{5/93}$$

wenn $\dot{Q}$ der Wärmestrom durch die Fläche F, $T_1 - T_0$ der Temperaturunterschied zwischen Wand und ungestörter Strömung und w_0 die ungestörte Strö-

mungsgeschwindigkeit ist. Da $\tau \cdot F = W_r$ der Reibungswiderstand ist, wird aus Gleichung (5/93)

$$\dot{Q} = W_r g c_p \frac{T_1 - T_0}{w_0}. \tag{5/93a}$$

Diese Beziehung sagt aus, daß eine bestimmte Wärmeleistung bei um so kleinerem Widerstand übertragen wird, je geringer die Anströmgeschwindigkeit ist. Berücksichtigt man, daß sich der Strömungswiderstand aus Reibungs- und Formwiderstand zusammensetzt, d.h. $W = W_r + W_f$, so gilt ganz allgemein die Beziehung

$$\dot{Q} = \zeta W g c_p \frac{T_1 - T_0}{w_0}, \tag{5/94}$$

wobei ζ ein von der Form abhängiger Berichtigungsfaktor ist. Vergleicht man diese Beziehung mit Gleichung (5/72) und setzt für den Quotienten $\frac{W}{F} = c_w$ den Widerstandsbeiwert ein, so ergibt sich für die Wärmeübergangszahl die Gleichung

$$\alpha = \frac{\zeta\, c_w c_p\, g}{w_0}, \tag{5/95}$$

die für die Berechnung von Kühlern von besonderer Bedeutung ist.

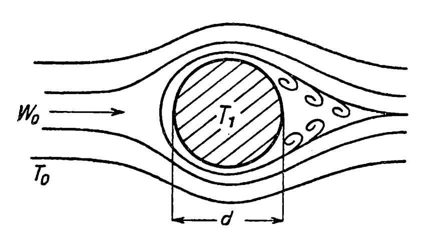


Abb. 281 Strömung um ein Rohr

5.44 *Erzwungener Wärmeübergang am Zylinder*

5.441 Bestimmung der Wärmeübergangszahl

Ein technisch besonders wichtiger Fall ist der Wärmeübergang zwischen einer strömenden Flüssigkeit und einem senkrecht zur Strömungsrichtung liegenden Zylinder, wie er in Abb. 281 dargestellt ist. Beschränkt man sich zunächst auf Gase, so muß nach Gleichung (5/88a) für die Wärmeübergangszahl

$$\alpha = \frac{\lambda}{d}\, \varphi\,(\mathrm{Re})$$

gelten, wenn als geometrische Vergleichsgröße der Durchmesser d gewählt wird.

Für die Messung von α bei kleinen REYNOLDS-Zahlen werden dünne Drähte benutzt, die elektrisch beheizt werden, wobei neben der abgeführten Wärmeleistung gleichzeitig die Temperaturdifferenz $T_1 - T_0$ zu bestimmen ist. Be-

nutzt man Platin- oder Nickeldraht als Probematerial, kann man diesen als Widerstandsthermometer zur Temperaturmessung benutzen (s. a. Bd. I/1, § 8.45).

Für größere Werte von Re werden Kupferrohre verwendet, die entweder innen elektrisch oder durch Warmwasser beheizt werden, dessen Temperaturänderung während des Durchströmens durch Thermometer am Zu- und Abfluß gemessen wird.

HILPERT (*411*) hat auf diese Weise über einen weiten Bereich von REYNOLDSschen Zahlen das von Luft angeströmte *Einzelrohr* bei Rohrtemperaturen von 100°C untersucht und fand die Beziehung

$$\mathrm{Nu} = C(\mathrm{Re})^m, \qquad (5/96)$$

wobei C und m jeweils für bestimmte Bereiche von Re in Tabelle 89 angegeben sind.

Tabelle 89 Konstanten beim Wärmeübergang von Rohren nach HILPERT

REYNOLDS-Zahl von	bis	C	m
1	4	0,891	0,330
4	40	0,821	0,385
40	4000	0,615	0,466
4000	40000	0,174	0,618
40000	400000	0,0234	0,805

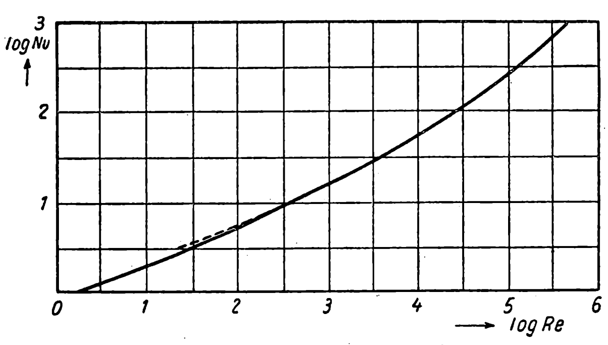


Abb. 282 Wärmeübergang am Rohr

Bei höheren Oberflächentemperaturen werden die Versuchswerte nicht mehr befriedigend durch Gleichung (5/96) wiedergegeben; diese muß durch eine Beziehung

$$\mathrm{Nu} = C_1 \mathrm{Re}^m \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{\frac{m}{4}} \qquad (5/96\,a)$$

ersetzt werden.

In Abb. 282 ist in logarithmischem Maßstab die NUSSELTsche Kennzahl über der REYNOLDSschen Zahl für den kreisrunden, senkrecht angeströmten Zylinder nach den HILPERTschen Messungen dargestellt.

5.442 Wärmeübergang an Rohrbündeln

Bei vielen Wärmeaustauschapparaten wird nicht ein einzelnes Rohr, sondern ein Rohrbündel senkrecht angeströmt, das aus mehreren hintereinandergesetzten Rohrreihen besteht, wie in Abb. 283 dargestellt ist. Bei *versetzt* angeordneten Rohrreihen (Abb. 283a), deren gegenseitiger Abstand etwa dem Rohrdurchmesser entspricht, erhöht sich die Wärmeübergangszahl gegenüber dem

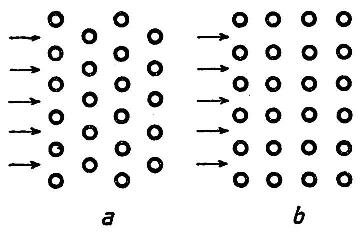


Abb. 283 Rohrbündel in versetzter (a) und hintereinander (b) liegender Anordnung

Einzelrohr um den Faktor k, der von der Zahl z der Rohrreihen in folgender Weise abhängt:

z	4	6	8	10
k	1,23	1,36	1,43	1,47

Für die Berechnung der REYNOLDS-Zahl ist dabei die Geschwindigkeit an der engsten Stelle zwischen nebeneinander liegenden Rohren einzusetzen. Für *hintereinander* liegende Rohre der Abb. 283b verändert sich die Wärmeübergangszahl gegenüber dem Einzelrohr nicht wesentlich. Für die Berechnung der insgesamt an einem Rohrbündel abgeführten Wärmeleistung ist die Oberfläche *aller* am Wärmeaustausch beteiligten Rohre mit der mit z multiplizierten Wärmeübergangszahl einzusetzen.

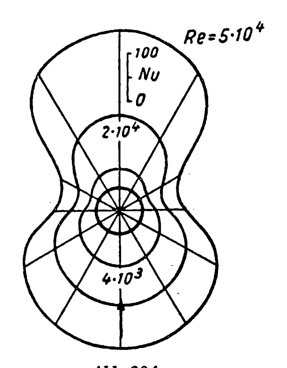


Abb. 284 Wärmeübergang am Rohr

5.443 Verlauf der Wärmeübergangszahl am Rohrumfang

Der Druckverlauf der Gasströmung am Umfang eines angeströmten Zylinders hat eine Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl von der Anströmrichtung zur Folge. Zur experimentellen Untersuchung dieses Verhaltens unterteilt man den Umfang des Zylinders und bestimmt aus den Temperaturdifferenzen der einzelnen thermisch isolierten Abschnitte gegen die Gastemperatur den Wert von α. In Abb. 284 ist nach Messungen von LOHRISCH (*607*) in Polarkoordinaten die Wärmeübergangszahl über den Umfang bei verschiedenen Re-Zahlen aufgetragen. Die Kurven weisen am Staupunkt bei 0° und 180° ausgeprägte Maxima und dazwischen bei etwa 105° Minima der Wärmeübergangszahl auf, die an der Ablösestelle der Strömung liegen. Bei kleinen REYNOLDS-Zahlen ist die vordere Hälfte des Rohres wesentlich wirksamer als die Rückseite. Bei zunehmender Geschwindigkeit

wird der Wärmeaustausch auf der hinteren Hälfte immer größer und kann infolge der Wirbelablösung sogar größer als auf der Vorderseite werden.

Besonders anschaulich ist die von SCHMIDT (*828*) entwickelte, zur experimentellen Untersuchung der Konvektion benutzte Methode, die von EDER[1]) in abgeänderter Form auch zur Messung der Wärmeübergangszahl bei erzwungener Strömung herangezogen wurde. Die dabei benutzte Versuchsanordnung ist in Abb. 285 dargestellt. Der senkrecht angeströmte Metallzylinder A der Länge L ist mit einer elektrischen Innenheizung versehen, die eine Temperaturdifferenz von etwa 30 bis 50° aufrechterhält. Durch die Punktlichtquelle S und das gut korrigierte Objektiv O wird ein paralleles Lichtbündel erzeugt, dessen Achse zur Zylinderachse parallel verlaufen muß. Zu diesem Zweck wird

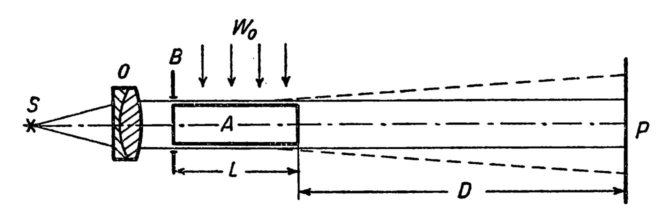


Abb. 285 Optisches Verfahren zur Messung der Wärmeübergangszahl

der Zylinder an seinen Enden mit Hilfe von je drei verstellbaren Spitzen justiert. Durch eine kreisförmige Blende B und die vordere Stirnfläche von A wird das Lichtbündel bis auf einen Kreisspalt von etwa 0,1 mm Breite abgedeckt. Im Temperaturgleichgewicht mit der Gasströmung erhält man auf dem Schirm P das Bild dieses Lichtspaltes. Besteht hingegen zwischen A und der Umgebung ein Temperaturunterschied, bildet sich entsprechend der Grenzschichttheorie des Wärmeüberganges auf der Oberfläche des Zylinders ein fast linearer Temperatur- und damit Dichtegradient der Luft aus, durch den das tangential einfallende Lichtbündel abgelenkt wird. Es läßt sich nachweisen, daß die auf dem Schirmbild gefundene radiale Ablenkung dem Temperaturgradienten und damit der gesuchten Wärmeübergangszahl, ferner der Zylinderlänge L und dem Abstand D des Schirms bzw. der Photoplatte direkt proportional wird, wobei allerdings vorausgesetzt ist, daß die abgelenkten Lichtstrahlen auf der ganzen Länge innerhalb der Grenzschicht verlaufen. Das bedeutet, daß dieses Verfahren bei großen Re-Zahlen fehlerhafte Werte liefern wird, und erfordert im allgemeinen einen großen Schirmabstand. Aus zwei oder mehreren photographischen Aufnahmen, die auf derselben Platte gemacht werden, erhält man unmittelbar die Wärmeübergangszahl in Polarkoordinaten, wie sie in Abb. 284 dargestellt ist. Infolge der periodisch sich ablösenden Wirbel erscheinen die α-Minima etwas verwaschen.

Grundsätzlich ist auch das in § 1.71 beschriebene interferometrische Verfahren (*536*), das ähnlich wie das oben beschriebene frei von störenden Meßapparaten ist, zur Bestimmung der Wärmeübergangszahl bei erzwungener Strömung geeignet.

[1]) KWI für Strömungsforschg. Göttg. (unveröffentlicht).

Diese Methoden können natürlich auch für beliebig umrandete prismatische Anströmkörper verwendet werden, wie z. B. für Stromlinienprofile.

5.444 Bestimmung der Wärmeübergangszahl aus Diffusionsversuchen

Auf Grund der Ähnlichkeit der Differentialgleichungen für die Wärmeleitung und den Diffusionsvorgang

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathfrak{w}, \operatorname{grad} T) = a \Delta T \text{ (Wärmeleitung)},$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + (\mathfrak{w}, \operatorname{grad} p) = D \Delta p \text{ (Diffusion)},$$

worin p der Partialdruck und D die Diffusionskonstante des Gases sind, kann die Wärmeübergangszahl auch aus Diffusionsversuchen bestimmt werden. Es ist dazu erforderlich, daß bei gleichen Re-Zahlen die Diffusionskonstante D der Temperaturleitzahl entspricht. LOHRISCH (*607*) hat zu diesem Zweck der Luftströmung *Ammoniakgas* beigemischt und die Oberfläche des angeströmten Probekörpers mit konzentrierter Phosphorsäure imprägniert, die NH_3 stark absorbiert. Durch Titration wurde nach jedem Versuch die absorbierte Ammoniakmenge bestimmt und daraus die Wärmeübergangszahl errechnet.

5.45 *Wärmeübergang im Rohr*

5.451 Geschwindigkeitsverteilung und Anlaufstrecke

Tritt eine Flüssigkeit oder ein Gas aus einem größeren Gefäß in ein Rohr ein, so besitzt sie im Eintrittsquerschnitt überall dieselbe Geschwindigkeit (s. Abb. 286). Da die Flüssigkeit bzw. das Gas unter dem Einfluß der inneren Reibung

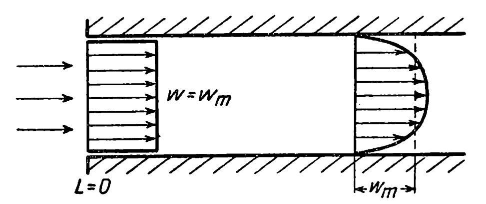


Abb. 286 Geschwindigkeitsverteilung in der Anlaufstrecke

an der Wand haftet, also die Geschwindigkeit Null besitzt, bildet sich nach einer bestimmten *Anlaufstrecke* ein Endzustand aus, in dem die Strömung *hydrodynamisch ausgebildet* ist. In ähnlicher Weise wird nach einer bestimmten Länge der *thermisch ausgebildete* Strömungszustand erreicht. Damit wird die Wärmeübergangszahl eine Funktion der Rohrlänge, die am Einlauf wegen des Fehlens einer Grenzschicht Unendlich wird und sich einem Grenzwert asymptotisch nähert.

Von besonderer Bedeutung für den Wärmeübergang ist ferner der Strömungsszustand im Rohr, der bekanntlich bei der kritischen REYNOLDS-Zahl Re = 2320 von der *laminaren* in die *turbulente* Strömung umschlägt.

5.452 Experimentelle Verfahren

Für die experimentelle Bestimmung der Wärmeübergangszahl im Rohr kommen im wesentlichen kalorimetrische Verfahren zur Anwendung, bei denen das Gas bzw. die Flüssigkeit durch ein Kupferrohr bekannter Temperatur strömt. Bei genauen Messungen befindet sich das Meßrohr in einem Thermostaten; im Ein- und Auslauf der Flüssigkeit wird die mittlere Temperatur des strömenden Mediums am besten mit Hilfe eines über den ganzen Querschnitt gespannten Widerstandsthermometers gemessen. Um den Einfluß der Anlaufstrecke zu erfassen, wird meist durch fest eingebaute Thermometer in verschiedenen Abständen vom Eintritt der Temperaturverlauf bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bestimmt. Bezeichnet man mit $\dot{G}$ die in der Zeiteinheit durchströmende Flüssigkeitsmenge, mit c_{pm} deren mittlere spezifische Wärme, so gilt für die übertragene Wärmemenge

$$\dot{Q} = \dot{G} c_{pm} (T_2 - T_1), \tag{5/97}$$

wenn T_1 und T_2 die gemessenen Temperaturen im Ein- und Auslauf sind. Besitzt das Rohr der Länge L die konstante Temperatur T_0, so findet man die mittlere Wärmeübergangszahl aus

$$\alpha = \frac{T_2 - T_1}{T_0 - \frac{(T_1 + T_2)}{2}} \cdot \frac{\dot{G} c_{pm}}{\pi \cdot d \cdot L}, \tag{5/98}$$

wenn für die wärmeübertragende Fläche die innere Rohroberfläche eingesetzt wird. Gleichzeitig liefert die Messung die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Rohr

$$w_m = \frac{4 \dot{G}}{\pi \varrho d^2}. \tag{5/99}$$

5.443 Laminarer Wärmeübergang im Rohr

Bei laminarer Strömung läßt sich der Wärmeübergang unter gewissen vereinfachenden Annahmen analytisch behandeln. Aus der Ähnlichkeit des Verlaufs von Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur kann gefolgert werden, daß die Wärmeübergangszahl nicht mehr von der REYNOLDS-Zahl, sondern nur noch vom Produkt $\mathrm{Pé}\,\frac{L}{d}$ abhängig ist. In Abb. 287 ist die Kennzahl $\mathrm{Nu} = \frac{\alpha d}{\lambda}$ als Funktion von $\frac{1}{\mathrm{Pé}} \cdot \frac{L}{d}$ aufgetragen; sie nimmt von Unendlich bei $\frac{1}{\mathrm{Pé}} \cdot \frac{L}{d} = 0$ (Rohranfang) asymptotisch auf den Endwert 3,65 ab, den sie bereits bei $\frac{1}{\mathrm{Pé}} \cdot \frac{L}{d} = 0{,}05$ bis auf 1% erreicht hat. Der Endwert

$$\alpha_{\min} = 3{,}65 \cdot \frac{\lambda}{d}$$

wird nach der *Anlaufstrecke*

$$L_0 = 0{,}05 \cdot \text{Pé} \cdot d = 0{,}05 \frac{w d^2}{a} \tag{5/100}$$

erreicht und ist also um so größer, je höher die Geschwindigkeit w und je größer der Rohrdurchmesser d ist. Um bei laminarer Strömung eine hohe Wärmeübergangszahl zu erhalten, muß eine möglichst hohe Strömungsgeschwindigkeit angestrebt werden. Für den Fall, daß die Strömung bereits mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung in das Rohr eintritt, ergibt sich nach NUSSELT (*700*) und HAUSEN (*383*) die mittlere Wärmeübergangszahl zu

$$\frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = 3{,}65 + \frac{0{,}0668\,\text{Pé} \cdot \frac{d}{L}}{1 + 0{,}045\left(\text{Pé} \cdot \frac{d}{L}\right)^{2/3}}. \tag{5/101}$$

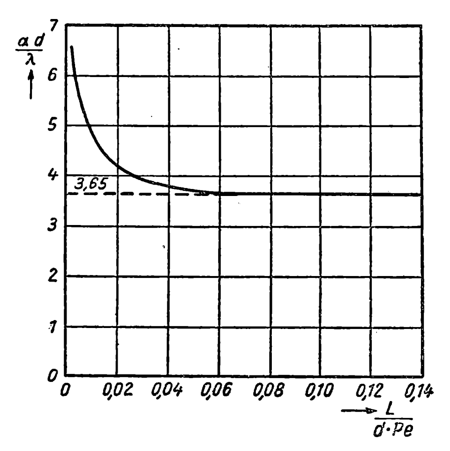


Abb. 287 Wärmeübergang bei laminarer Strömung

5.454 Wärmeübergang im Rohr bei turbulenter Strömung

In den meisten praktisch vorkommenden Anwendungen liegt beim Wärmeübergang im Rohr *turbulente* Strömung vor, bei der der Anteil der Konvektion an der Wärmeübertragung gegenüber dem Leitungsanteil überwiegt. Der allgemeine Verlauf der Wärmeübergangszahl als Funktion der Rohrlänge ist dem für laminare Strömung ähnlich; die absoluten Werte sind jedoch viel höher als bei Laminarströmung. Nach dem Vorschlag von PRANDTL kann die Wärmeübertragung in zwei Anteile zerlegt werden, von denen der erste der Wärmeleitung durch die laminare Randzone, der Grenzschicht, entspricht, während im turbulenten Kern der Strömung die Wärme durch Konvektion übertragen wird. Diese in Wirklichkeit nicht genau erfüllte Annahme ermöglicht die Berechnung der Wärmeübertragung allein aus Messungen des Druckabfalles.

Für den *Druckabfall* in Rohren hat sich bei REYNOLDS-Zahlen bis 10^5 die BLASIUSsche Gleichung

$$\Delta p = \xi \frac{L}{d} \varrho \frac{w^2}{2} \quad \text{mit} \quad \xi = 0{,}3164\,(\mathrm{Re})^{-1/4} \tag{5/102}$$

gut bewährt, wobei w die mittlere Geschwindigkeit ist. Die Wärmeübergangszahl im Rohr bei ausgebildeter Strömung, also nach Abklingen der Einlaufstörung, läßt sich demnach aus der PRANDTLschen Formel

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = 0{,}0396\,\mathrm{Pr}\,\frac{(\mathrm{Re})^{0{,}75}}{1 + A\,(\mathrm{Re})^{-0{,}125}\,(\mathrm{Pr} - 1)} \tag{5/103}$$

berechnen, wobei die Größe A experimentell zu bestimmen ist und nach HOFFMANN durch $A = 1{,}5\,(\mathrm{Pr})^{-0{,}166}$ dargestellt werden kann. Wird an Stelle der NUSSELTschen Kennzahl die dimensionslose Größe

$$\frac{\mathrm{Nu}}{\mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr}} = \frac{\alpha}{w \gamma c_p} = \mathrm{St}\ (\text{STANTONsche Zahl}) \tag{5/104}$$

benutzt, so ergibt sich aus Gleichung (5/103) die Beziehung

$$\mathrm{St} = \frac{\mathrm{Nu}}{\mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr}} = 0{,}0396\,\frac{(\mathrm{Re})^{-0{,}25}}{1 + 1{,}5\,(\mathrm{Re})^{-0{,}125}\,(\mathrm{Pr})^{-0{,}166}\,(\mathrm{Pr} - 1)}\,. \tag{5/105}$$

Die STANTONsche Kenngröße kann man anschaulich deuten als das Verhältnis der aus der Wand je Grad Temperaturdifferenz heraustretenden Wärmestromdichte zu der je Grad Übertemperatur von der strömenden Flüssigkeit konvektiv beförderten Wärmestromdichte. Da in einem zylindrischen Rohr vom Durchmesser d die von der Wand abgegebene Wärmemenge $\alpha \pi d \cdot L \cdot T_{ü}$ der Enthalpiedifferenz $w \gamma c_p \frac{\pi d^2}{4} \Delta T$ der durchströmenden Flüssigkeit gleich sein muß, ergibt sich durch Gleichsetzen

$$\frac{\alpha}{w \gamma c_p} = \frac{\Delta T}{T_{ü}} \cdot \frac{d}{4L} = \frac{\mathrm{Nu}}{\mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr}} = \mathrm{St}, \tag{5/106}$$

wenn ΔT die Temperaturdifferenz zwischen Zu- und Ablauf der Flüssigkeitsströmung und $T_{ü}$ die mittlere Übertemperatur des Rohres gegen die Flüssigkeit ist.

An Stelle der Gleichung (5/105) läßt sich die Wärmeübergangszahl auch aus der etwas einfacheren NUSSELTschen Gleichung berechnen, für die KRAUSSOLD (*565*) auf Grund umfangreicher Versuche die Zahlenwerte neu bestimmt hat. Für den Wärmeübergang vom *beheizten* Rohr auf die kältere Flüssigkeit ergibt sich

$$\mathrm{Nu} = 0{,}024\,(\mathrm{Re})^{0{,}8}\,(\mathrm{Pr})^{0{,}37}, \tag{5/107a}$$

während beim Wärmeübergang von der wärmeren Flüssigkeit auf das gekühlte Rohr wegen der stark temperaturabhängigen Zähigkeit von Flüssigkeiten

$$\mathrm{Nu} = 0{,}024\,(\mathrm{Re})^{0{,}8}\,(\mathrm{Pr})^{0{,}31} \tag{5/107b}$$

zu setzen ist.

Die von HAUSEN (*383*) angegebene Formel

$$\mathrm{Nu} = 0{,}116\,[(\mathrm{Re})^{0{,}667} - 125]\,(\mathrm{Pr})^{0{,}333}\left[1 + \left(\frac{d}{L}\right)^{0{,}667}\right]\left(\frac{\eta_m}{\eta_0}\right)^{0{,}14} \tag{5/108}$$

berücksichtigt den Einfluß der Richtung des Wärmestromes durch das letzte Glied, worin η_m bzw. η_0 die Zähigkeit bei der mittleren Flüssigkeitstemperatur bzw. bei der Wandtemperatur bedeutet. Die Stoffwerte Re und Pr sind, wie auch in den anderen Formeln, auf die mittlere Flüssigkeitstemperatur zu beziehen.

Für geringere Genauigkeitsansprüche genügt auch die von MERKEL angegebene Beziehung

$$\mathrm{Nu} = 0{,}040\,(\mathrm{Pé})^{0{,}75} = 0{,}040\left(\frac{w \cdot d}{a}\right)^{0{,}75}$$

oder

$$\alpha = 0{,}040\,(w\gamma c_p)^{0{,}75}\left(\frac{\lambda}{d}\right)^{0{,}25}. \tag{5/109}$$

In den Gleichungen (5/103) bis (5/109) ist eine bereits ausgebildete Strömung vorausgesetzt; der Einfluß der Anlaufstrecke, in der ähnlich wie bei laminarer Strömung die Wärmeübergangszahl von Unendlich auf einen Grenzwert abfällt, wird durch die Beziehung $(\mathrm{Nu})_L = \zeta \cdot \mathrm{Nu}$ berücksichtigt. Darin bedeutet ζ einen Zahlenfaktor, der in folgender Weise vom Verhältnis $\frac{L}{L_0}$ abhängt:

$\frac{L}{L_0} =$	0	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	∞
$\zeta =$	∞	1,26	1,16	1,12	1,08	1,05	1,03	1,01	1,00	1,00.

Die Anlaufstrecke L_0 für die turbulente Strömung bei *geraden* Rohren ergibt sich zu

$$L_0 = 0{,}015\,(\mathrm{Pé})\,d.$$

Gekrümmte Rohre. Strömt das Gas oder die Flüssigkeit durch ein gekrümmtes Rohr, wie das bei Kühlschlangen, Gegenstromapparaten u.a. der Fall ist, so entstehen im Strömungsquerschnitt infolge der Massenkräfte zusätzliche Strömungen, durch die sowohl die Wärmeübergangszahl als auch der Strömungswiderstand vergrößert werden.

JESCHKE hat aus Versuchen mit Luft in gekrümmten Rohren die empirische Beziehung

$$\alpha_R = \left(1 + 1{,}77\frac{d}{R}\right)\alpha_\infty \tag{5/110}$$

abgeleitet, in der α_R und α_∞ die Wärmeübergangszahlen im gekrümmten bzw. geraden Rohr und R den Krümmungsradius des Rohres bedeuten.

Hydraulischer Durchmesser. In vielen Fällen, besonders bei Gegenstromapparaten, werden zur Vergrößerung der wärmeaustauschenden Fläche von der Kreisform abweichende Querschnitte benutzt. Die Analogie zwischen Wärmeübergang und Druckverlust bei der *turbulenten* Strömung gestattet die in der Hydraulik gebräuchliche Einführung des *hydraulischen Durchmessers,* indem für andere Querschnittsformen

$$d' = 4\,\frac{F}{U} \qquad (5/111)$$

eingesetzt wird, worin F die Querschnittsfläche und U der Umfang ist. Unterhalb der kritischen REYNOLDS-Zahl ist diese Umrechnung nicht zulässig. Bei der Berechnung des hydraulischen Durchmessers muß nicht nur derjenige Teil des Umfangs in Gleichung (5/111) eingesetzt werden, durch den die Wärme strömt, bei innen verrippten Rohren ist auch die Oberfläche der Rippen zu einem Teil zu berücksichtigen.

5.46 *Wärmeübergang an der ebenen Wand*

Bestehen die Wärme übertragenden Wände aus ebenen Flächen in geringem Abstand, so daß sie einem allseitig geschlossenen Kanal entsprechen, so läßt sich der Wärmeübergang durch Einführen des hydraulischen Durchmessers auf die Rohrströmung zurückführen. Dagegen muß die Wärmeübertragung zwischen einer ebenen Wand von der Breite B und der Länge L (Abb. 288)

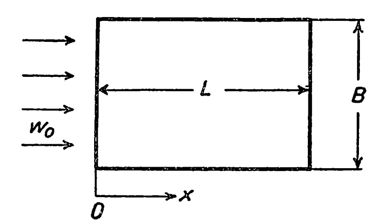


Abb. 288 Wärmeübergang an der ebenen Platte

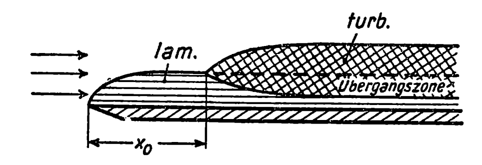


Abb. 289 Grenzschicht an der ebenen Platte

und einem parallel an ihr vorbeistreichenden Flüssigkeits- oder Gasstrom besonders behandelt werden. Die Geschwindigkeits- und Temperaturverteilung soll über die Breite B unveränderlich sein; die Wandtemperatur T_0 soll auch von der Plattenlänge unabhängig und überall konstant sein.

Aus allgemeinen hydrodynamischen Überlegungen ergibt sich, daß an der Platte eine laminare Grenzschicht mit parabolischer Geschwindigkeitsverteilung haftet, diese bei einer bestimmten kritischen Re-Zahl in eine turbulente Grenzschicht umschlägt, in der sich die Geschwindigkeit nach der PRANDTLschen Beziehung $w = w_0 \left(\frac{y}{\delta}\right)^{1/7}$ ändert. In Abb. 289 ist schematisch die laminare und turbulente Grenzschicht abhängig von der Plattenlänge x aufgetragen.

Setzt man $\mathrm{Re}_x = \frac{w_0 \cdot x}{\nu}$ ein, so berechnet sich nach BLASIUS die laminare Grenzschichtdicke δ aus der Beziehung

$$\delta_x = \frac{3{,}4\,x}{(\mathrm{Re}_1)^{1/2}},$$

die nach einer Anlaufstrecke x_0 in eine turbulente Grenzschicht umschlägt. Für störungsfreien Zustrom und zugeschärfte Einlaufkante findet man $x_0 = 5 \cdot 10^5 \frac{\nu}{w_0}$. Zwischen den beiden Grenzschichten liegt eine Übergangszone, in der die linear mit dem Abstand y von der Platte anwachsende Geschwindigkeit in das $^1/_7$-Potenzgesetz übergeht. Die Wärmeübergangszahlen können nach TEN BOSCH (*97*) aus einer empirischen Beziehung mit Hilfe eines Nomogramms bestimmt werden; für geringere Genauigkeitsansprüche genügt bei Geschwindigkeiten $w_0 > 5$ m/s die Formel

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha L}{\nu} = 0{,}075\,(\mathrm{P\acute{e}})^{0{,}75} = 0{,}075\left(\frac{w L}{a}\right)^{0{,}75}. \qquad (5/112)$$

Die Stoffwerte sind dabei auf den Mittelwert der Wandtemperatur und der mittleren Flüssigkeitstemperatur zu beziehen (*220*).

5.47 *Wärmeübergang bei freier Konvektion*

5.471 **Allgemeines**

In ruhenden Gasen und Flüssigkeiten werden durch Wärmeleitung an einen wärmeren oder kälteren Körper Temperatur und spezifisches Gewicht der angrenzenden Schichten des Mediums geändert, so daß diese in Bewegung geraten. Die Erfahrung zeigt, daß sich diese Vorgänge auf eine verhältnismäßig geringe Schichtdicke übertragen, die eine Art Grenzschicht darstellt. Wird angenommen, daß bei der freien Strömung eine „schleichende“ Bewegung vorhanden ist, so kann die Gleichung (5/89a) angewandt werden, d.h., es wird

$$\mathrm{Nu} = \varphi\,(\mathrm{Gr} \cdot \mathrm{Pr}); \qquad (5/89\mathrm{a})$$

andernfalls gilt Gleichung (5/89). Von SENFTLEBEN (*847*) wurde die Wärmeabgabe von Körpern verschiedener Form, horizontale und vertikale Zylinder, ferner die senkrechte Platte, in Flüssigkeiten und Gasen eingehend untersucht.

Zur experimentellen Untersuchung sind eine Reihe von Verfahren geeignet, die z.T. bereits an anderer Stelle besprochen wurden. Besonders geeignet ist das von SCHMIDT (*828*) angegebene *Schlierenverfahren*, das den Verlauf der Wärmeübergangszahl auch bei beliebig geformten Körpern unmittelbar liefert. Ferner läßt sich die interferometrische Methode zur störungsfreien Ausmessung des Temperaturfeldes um einen erwärmten Körper (*536*, *537*) heranziehen, deren Analyse allerdings etwas zeitraubender als das SCHMIDTsche Verfahren ist. Schließlich läßt sich die mittlere Wärmeübergangszahl besonders an Zylindern und Drähten dadurch ermitteln, daß außer den Temperaturen die elektrische Heizleistung gemessen wird.

5.472 Freier Wärmeübergang am Zylinder

Aus den Schlierenaufnahmen des von Luft umströmten Rohres geht hervor, daß bei GRASHOF-Zahlen von 10^4 an aufwärts sich die Erwärmung der Luft nur auf eine verhältnismäßig dünne Schicht rings um den Zylinder erstreckt, wie aus der schematischen Abb. 290 zu ersehen ist. In der Abbildung ist der Verlauf von Temperatur und Geschwindigkeit w abhängig vom Abstand des Zylinders aufgetragen. HERMANN (*401*) hat die Differentialgleichung für den Wärmeübergang auf dieses Problem übertragen und konnte für die mittlere NUSSELT-Zahl die Beziehung

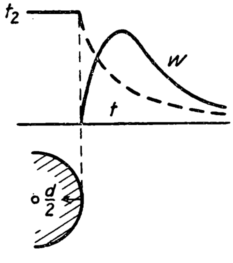


Abb. 290 Geschwindigkeits- und Temperaturverteilung am horizontalen Rohr

$$\mathrm{Nu}_m = \alpha_m \frac{d}{\lambda} = 0{,}372\ (\mathrm{Gr})^{0{,}25} \qquad (5/113)$$

ableiten. Führt man die Temperaturen T_z und T_0 für den beheizten Zylinder bzw. für das ungestörte Gas ein, so folgt aus Gleichung (5/113)

$$\mathrm{Nu}_m = 0{,}372 \left[\frac{g d^3 (T_z - T_0)}{\nu^2 T_0}\right]^{0{,}25}. \qquad (5/113\mathrm{a})$$

Die von JODLBAUER (*472*) bei Gr $= 6{,}55 \cdot 10^5$ durchgeführten Messungen stimmen sehr gut mit der Theorie überein; in Abb. 291 sind neben der theoretischen Kurve die Meßergebnisse für einen großen Bereich der GRASHOF-Zahl eingetragen, die von KOCH stammen.

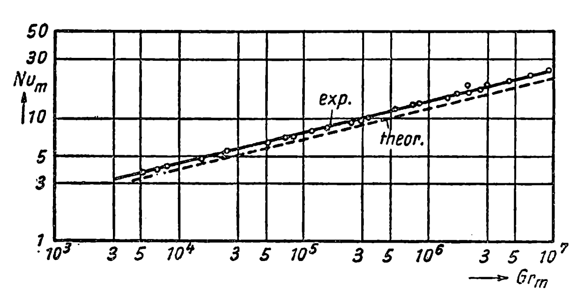


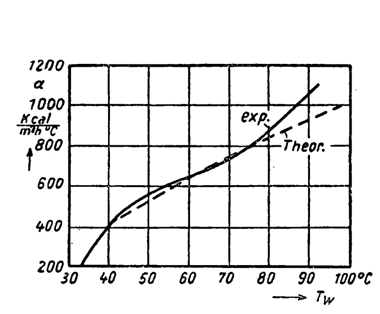
Abb. 291 Mittlere Wärmeübergangszahl bei freier Strömung

Von besonderem praktischem Wert sind Angaben über die freie Konvektion an in Wasser liegenden Röhren, die von ACKERMANN (*4*) ausgeführt wurden. Die in Abb. 292 wiedergegebenen Versuchswerte zeigen im Vergleich zum theoretisch erwarteten Verlauf, daß oberhalb von 80°C die Wärmeübergangszahl stark ansteigt.

Wegen der Vereinfachung der Differentialgleichung gilt die Theorie nur für Grenzschichtdicken, die klein gegen den Rohrdurchmesser sind; sie ist sicher nicht mehr für den Wärmeübergang an *dünnen Drähten* anwendbar. FISCHER (*276*, *277*) hat die Wärmeabgabe von dünnen Drähten an ruhende Luft experimentell bestimmt, wobei Drahtdurchmesser zwischen 10^{-4} und 0,5 cm und Temperaturdifferenzen bis zu 700°C angewandt wurden. Die Ergebnisse lassen

sich durch ein Polynom höheren Grades ausdrücken. Von FARBER (*269*) wurden die Wärmeübergangszahlen für Eisen- und Konstantandrähte gemessen, die sich in Luft oder Wasser befanden. In Übereinstimmung mit den Versuchen von ACKERMANN wurde für siedendes Wasser gleichfalls eine Vergrößerung der Wärmeübergangszahl um mehr als das Doppelte gefunden.

Bei sehr kleinen GRASHOFschen Kennzahlen kann die freie Strömung gegenüber der direkten Wärmeleitung vernachlässigt werden. Aus Gleichung (5/15)



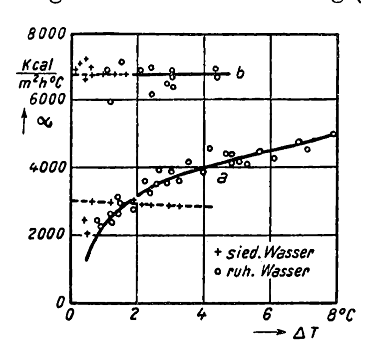


Abb. 292 Wärmeübergangszahl an einem beheizten Rohr in Wasser

für die Wärmeleitung in einem Zylinderfeld und der Definition für die Wärmeübergangszahl

$$\dot{Q} = \alpha\, 2\pi r L\, (T_a - T_i)$$

folgt durch Gleichsetzen

$$\mathrm{Nu} = \alpha \frac{L}{\lambda} = \frac{2}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}. \tag{5/114}$$

Für *geneigte Rohre* gelten die obigen Formeln unverändert, wenn an Stelle des Rohrdurchmessers d die Größe $d' = \frac{d}{\cos\beta}$ eingeführt wird, wobei der Winkel β die Neigung gegen die Horizontale angibt.

5.473 Freier Wärmeübergang an ebenen Wänden

Die theoretische Behandlung der konvektiven Wärmeabgabe einer *senkrechten Platte* liefert ebenfalls eine Beziehung entsprechend Gleichung (5/113), deren Konstante aus Messung mit Luft (Pr = 0,733) zu 0,525 bestimmt wurde. Damit gilt für die freie Strömung *beliebiger* Flüssigkeiten

$$\frac{\alpha h}{\lambda} = \mathrm{Nu}_m = 0{,}525 \cdot (\mathrm{Gr} \cdot \mathrm{Pr})^{0{,}25}. \tag{5/115}$$

Die Messungen von SCHMIDT und BECKMANN (*829*), die an frei hängenden Platten sorgfältig durchgeführt wurden, stimmen mit Gleichung (5/115) recht gut überein; h stellt dabei die Höhe über der Plattenunterkante dar.

Für den Wärmeübergang an einer ebenen, horizontalen Platte wird eine um 20% höhere Wärmeübergangszahl im Vergleich zu Gleichung (5/115) gefunden.

Von besonderer Bedeutung für die Thermodiffusion von Gasgemischen (s. § 7) ist in diesem Zusammenhang die freie Strömung in *geschlossenen Räumen.* In sehr engen Spalten, in denen die Gasströmung fast vollständig gehemmt wird, läßt sich die übertragene Wärme aus

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{\delta} F (T_1 - T_2) = k_k F (T_1 - T_2) \qquad (5/116)$$

berechnen. Mit zunehmender Spaltweite δ setzt man zweckmäßig

$$\frac{1}{k_k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2}, \qquad (5/117)$$

worin α_1 und α_2 die Wärmeübergangszahlen an den beiden Begrenzungswänden bedeuten und Funktionen der GRASHOF-Zahl sind. Durch Vergleich mit Gleichung (5/116) läßt sich eine scheinbare Wärmeleitzahl λ' definieren, die sich aus

$$\lambda' = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \delta \qquad (5/118)$$

berechnet. Durch Versuche von MULL und REIHER ist nachgewiesen worden, daß für Schichtdicken $\delta < 1$ cm das Verhältnis $\frac{\lambda}{\lambda'} = 1$ wird, d.h. der Einfluß der Konvektion verschwindend ist. Für Spaltweiten zwischen 1,2 und 20 cm und horizontale Luftschichten wurde experimentell der einfache Zusammenhang

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = 0{,}12\,(\mathrm{Gr})^{0,3} = k_k \cdot \frac{\delta}{\lambda} \qquad (5/119)$$

gefunden, wobei $\mathrm{Gr} = \frac{\beta \cdot g \delta^3 (T_1 - T_2)}{\nu^2}$ ist.

Für eine vertikale Luftschicht ist die Abhängigkeit der scheinbaren Wärmeübergangszahl bei größeren Schichtdicken wesentlich komplizierter; da $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ wird $k_k = \frac{\alpha}{2}$, wie aus Gleichung (5/118) folgt. Aus Versuchen hat sich ferner ergeben, daß für den konvektiven Wärmeübergang im Spalt die Wärmeübergangszahl nach Gleichung (5/115) um 20 bis 25% erhöht werden muß.

Bezüglich Berücksichtigung der Strahlung siehe § 5.6.

5.5 Wärmeübertragung bei Änderung des Aggregatzustandes

Bisher wurde vorausgesetzt, daß das wärmeaustauschende flüssige oder gasförmige Medium seinen Aggregatzustand nicht ändert. Ist die Wandtemperatur kleiner als die Sättigungstemperatur des vorbeistreichenden Dampfes, so kondensiert dieser auf der Oberfläche, wobei die Kondensationswärme umgesetzt

wird. Ähnlich liegt der Fall, wenn die Wandtemperatur oberhalb der Siedetemperatur der Flüssigkeit liegt. In beiden Fällen treten sehr große Wärmeübergangszahlen bei kleinen Temperaturdifferenzen auf.

5.51 *Wärmeübergang beim Sieden*

Bei der Wärmeübertragung von einer Heizfläche auf die Flüssigkeit wird die der Wand unmittelbar anliegende Flüssigkeit etwas über die Sättigungstemperatur erwärmt, wodurch eine Auftriebsströmung entsteht. Steigert man die Wärmezufuhr, so treten Dampfblasen auf, die meist von Wandrauhigkeiten ausgehen und sich durch Verdampfen aus der umgebenden, etwas übersättigten Flüssigkeit vergrößern. Durch die von den Dampfblasen ausgeübte kräftige Rührwirkung wird der Wärmeübergang weiter vergrößert.

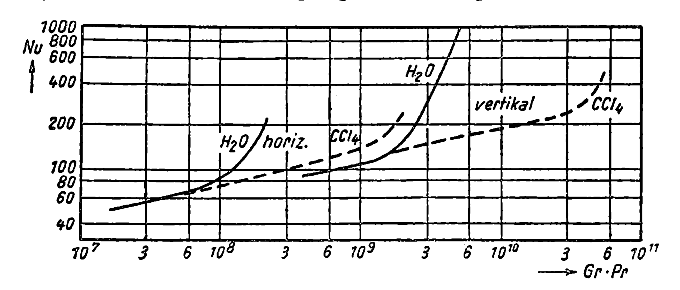


Abb. 293 Wärmeübergang durch siedende Flüssigkeiten

Von Bedeutung ist vor allem der Wärmeübergang bei siedendem *Wasser*, der zuerst von Austin untersucht wurde. In Abb. 292 ist in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Heizfläche und der Flüssigkeit die Wärmeübergangszahl α aufgetragen, wobei die Kurve a für ruhendes, die Kurve b für gerührtes Wasser gilt. Bei ruhender Flüssigkeit und konstanter zugeführter Heizleistung ändert sich der Wärmeübergang im Rhythmus der aufsteigenden Dampfblasen periodisch. Jakob und Linke führten Versuche mit einer vertikalen Heizfläche der Höhe $x = 15$ cm und einem horizontalen Rohr vom Radius $x = 5$ cm in *Wasser* und *Tetrachlorkohlenstoff* durch und fanden in Abhängigkeit vom Produkt Gr · Pr den in Abb. 293 dargestellten Verlauf der Nusseltschen Kenngröße $\mathrm{Nu} = \alpha \frac{x}{\lambda}$. Wird durch eine Rührbewegung die Flüssigkeitsbewegung gegenüber der durch die freie Konvektion hervorgerufenen merklich vergrößert, so nimmt auch die Wärmeübergangszahl zu. Die von Cryder und Gilliland mit einem 9,8 cm langen zylindrischen Heizkörper von 2,6 cm Durchmesser an verschiedenen Flüssigkeiten durchgeführten Versuche ergaben folgende einfache Beziehung:

$$\alpha = C\,(T_r - T_f\,)^{2,4}\ (\mathrm{kcal/m^2\,h\,{}^\circ C}),$$

wenn T_r die Temperatur des horizontal liegenden Rohres, T_f die Flüssigkeitstemperatur und C eine Stoffkonstante sind, die für *Wasser* den Wert $C = 1216$ und für *Tetrachlorkohlenstoff* den Wert $C = 12{,}9$ besitzt.

5.52 *Wärmeübergang an niedrig siedenden Flüssigkeiten*

Von besonderer Bedeutung für die Tieftemperaturphysik ist der Wärmeübergang von siedenden, verflüssigten Gasen auf Kühlsysteme, in denen andere Gase abgekühlt werden sollen. Von Weil und Lacaze (*968*, *969*) existieren experimentelle Untersuchungen mit siedendem, flüssigem *Stickstoff* und *Wasserstoff* bei verschiedenen Drücken und Übertemperaturen. In einem druckfesten Metalldewargefäß wurde zwischen 0,25 und 25 at aus der einem Platin- oder Bleidraht von 0,1 bis 0,4 mm Dicke zugeführten elektrischen Energie die Wärmeübergangszahl bestimmt. Die Temperaturdifferenz zwischen Draht und Flüssigkeit wurde aus dem elektrischen Widerstand des Drahtes bzw. aus der

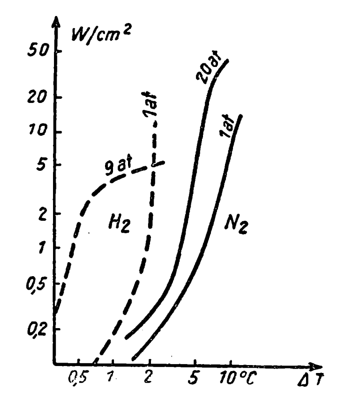


Abb. 294 Wärmeübergang durch siedenden Stickstoff und Wasserstoff

Gleichgewichtstemperatur der siedenden Flüssigkeit entnommen. In Abb. 294 sind in Abhängigkeit von der Übertemperatur des Drahtes die *Wärme*übergangszahlen für *Stickstoff* und *Wasserstoff* angegeben, wobei als Parameter der Flüssigkeitsdruck eingesetzt ist. Daraus ist zu entnehmen, daß für den Wärmeübergang außerordentlich hohe Werte einzusetzen sind, die von der Größenordnung 10^4 bis 10^5 kcal/m² h °C im technischen Maß sind.

Gaffee und Monroe (*296*) führten Versuche über den Wärmeübergang an flüssigem *Sauerstoff* durch, wobei dieser durch ein etwa 80 cm langes Kupferrohr von 12 mm Innendurchmesser geschickt wurde, das außen durch einen Flüssigkeitsmantel, der von Wasserdampf oder Wasser durchströmt wurde, erhitzt werden konnte. Die umgesetzte Wärmemenge konnte aus der kondensierten Wassermenge bzw. aus der Temperaturdifferenz zwischen ab- und zuströmendem Wasser bestimmt werden; durch Thermoelemente wurde der Temperaturunterschied zwischen Rohr und Heizmantel gemessen. Im Bereich von + 50 bis — 100°C nimmt die Wärmeübergangszahl von 200 bis auf 550 kcal/m² h °C zu.

5.53 *Wärmeübergang beim Kondensieren*

Die von Nusselt gegebene, befriedigende Erklärung dieses Vorgangs geht von einer senkrechten Wand aus, deren Temperatur T_w tiefer als die des Damp-

fes T ist, wodurch ein Teil des Dampfes an der Wand kondensiert wird und eine dünne Flüssigkeitshaut bildet. Die mittlere Ablaufgeschwindigkeit des Kondensats hängt vom spezifischen Gewicht ϱ und der Zähigkeit η der Flüssigkeit ab, die Funktionen der Temperatur sind. Die NUSSELTsche Theorie setzt voraus, daß der ganze Temperatursprung $T - T_w$ zwischen der freien Wasseroberfläche und der Wand liegt und, da die Ablaufgeschwindigkeit gering ist, der Wärmeübergang als Wärmeleitung durch die Flüssigkeitshaut der Dicke D anzusehen ist. Wie aus Abb. 295 zu entnehmen ist, ist die Schichtdicke D eine Funktion des Abstandes x von der Oberkante der Kondensationsfläche. Für eine bestimmte Wandhöhe x läßt sich die mittlere Wärmeübergangszahl

$$\alpha_m = \frac{\lambda}{D_m} \qquad (5/120)$$

einsetzen, woraus sich ein kondensiertes Dampfgewicht

$$\dot{m}_d = \frac{\lambda}{D_m r} F (T - T_w) \quad \text{(g/s)} \qquad (5/121)$$

ergibt, wenn r die Kondensationswärme bedeutet. Aus dem Gleichgewicht der auf ein Flüssigkeitsteilchen wirkenden Schwer- und Trägheitskräfte läßt sich die vom Wandabstand y abhängige Filmgeschwindigkeit und damit die mit x veränderliche Filmdicke D berechnen. Daraus findet man für die örtliche Wärmeübergangszahl die Beziehung

Abb. 295 Filmkondensation

$$\alpha_x = \left[\frac{r\,\varrho^2\lambda^3}{4\,\eta\,x\,(T - T_w)}\right]^{1/4} \qquad (5/122)$$

und für die mittlere Wärmeübergangszahl durch Integration über die Wandhöhe H

$$\alpha_m = \frac{4}{3}\left[\frac{r\,\varrho^2\lambda^3}{4\eta H\,(T - T_w)}\right]^{1/4}. \qquad (5/122\text{a})$$

Nach dieser Gleichung erhält man für Wandhöhen von der Größenordnung 10 cm Wärmeübergangszahlen zwischen 5000 ÷ 10^4 kcal/m² h °C; bei größeren Höhen wird die Flüssigkeitshaut turbulent und gehorcht den obigen Beziehungen nicht mehr. Die Hauttheorie ist für den technisch wichtigen Fall der Wasserkondensation von FRITZ nachgeprüft worden, der die NUSSELTsche Beziehung im wesentlichen bestätigt fand. Von KIRSCHBAUM und WETJEN (*543*) wurde die Filmkondensation von strömendem, lufthaltigem Wasserdampf in senkrechten Rohren studiert.

5.6 Wärmeübertragung durch Strahlung

5.61 *Allgemeines*

In § 1.18 wurde bereits für die Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz angegeben, das besagt, daß diese der 4. Potenz der absoluten Temperatur proportional ist. Für die Strahlungskonstante

wurde der Wert $\sigma = 1{,}374 \cdot 10^{-12}$ cal/cm² s (°K)⁴ angegeben. Für den nicht schwarzen Strahler mit dem Emissionskoeffizienten ε ergibt sich im Vergleich zur Strahlungsintensität I_s des schwarzen Strahlers die ausgestrahlte Energie zu

$$I = \varepsilon \cdot I_s . \tag{5/123}$$

Aus dem KIRCHHOFFschen Satz folgt, daß im Strahlungsgleichgewicht der Absorptionskoeffizient a dem Emissionskoeffizienten ε entsprechen muß. Des weiteren muß bei einigen Problemen des Strahlungsaustausches die Winkelabhängigkeit der Strahlungsintensität beachtet werden, die nach dem LAMBERTschen Gesetz

$$I_\varphi = I_n \cdot \cos \varphi \tag{5/124}$$

berücksichtigt wird. In Gleichung (5/124) bedeutet I_φ die unter dem Winkel φ gegen die Flächennormale ausgesandte Energie. Nichtschwarze Körper mit matter Oberfläche gehorchen nicht ganz, aber hinreichend genau dem LAMBERTschen Gesetz, sofern es nicht blanke Metalle sind.

5.62 *Parallele Wände*

Der in Abb. 296 dargestellte einfachste Fall geht von zwei strahlenden Wänden *1* und *2* aus, deren Temperaturen T_1 und T_2 und Emissionskoeffizienten ε_1 bzw. ε_2 betragen. Die beiden Wände strahlen nach Gleichung (5/123) ihre Energie ohne Rücksicht auf die benachbarte Wand ab; es gilt

$$I_1 = \varepsilon_1 \sigma_1 T_1^4 \quad \text{und} \quad I_2 = \varepsilon_2 \sigma_2 T_2^4 . \tag{5/125}$$

Die Wand *2* erhält nicht nur die von Wand *1* emittierte, sondern auch die von dieser reflektierte Strahlung zugestrahlt, insgesamt also die Strahlung der Flächenhelligkeit K_1 der Wand *1*, und ebenso strahlt auf die Wand *1* die Flächenhelligkeit K_2 der Wand *2*. Es gilt daher

$$K_1 = I_1 + r_1 K_2 \quad \text{und} \quad K_2 = I_2 + r_2 K_1 , \tag{5/126}$$

wobei die Reflexionskoeffizienten

$$r_1 = 1 - a_1 = 1 - \varepsilon_1 \quad \text{und} \quad r_2 = 1 - a_2 = 1 - \varepsilon_2 \tag{5/127}$$

betragen, da die Wände als undurchlässig anzusehen sind. Setzt man Gleichung (5/127) in Gleichung (5/126) ein, so findet man

$$K_1 = I_1 + (1 - \varepsilon_1) K_2 = I_1 + (1 - \varepsilon_1) [(I_2 + (1 - \varepsilon_2) K_1] , \tag{5/128}$$

woraus sich

$$K_1 = \frac{I_1 + (1 - \varepsilon_1) I_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \tag{5/129}$$

und

$$K_2 = \frac{I_2 + (1 - \varepsilon_2) I_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \tag{5/130}$$

ergeben. Damit erhält man die von *1* nach *2* übergehende Wärmeenergie aus

$$\dot{q}_{12} = K_1 - K_2 = \frac{\varepsilon_2 I_1 - \varepsilon_1 I_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} [T_1^4 - T_2^4], \quad (5/131)$$

wenn für I_1 bzw. I_2 die Ausdrücke aus Gleichung (5/125) eingesetzt werden. Führt man für den Koeffizienten in Gleichung (5/131) die Strahlungskonstante der Wandkombination

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \quad (5/132)$$

ein, so berechnet sich die durch Strahlung übergehende Energie aus der einfachen Beziehung

$$\dot{q}_{12} = \sigma_{12}(T_1^4 - T_2^4). \quad (5/131\,a)$$

Da die Emissionskoeffizienten in jedem Fall kleiner als Eins sind, wird die Größe σ_{12} immer kleiner als die Strahlungskonstante σ sein.

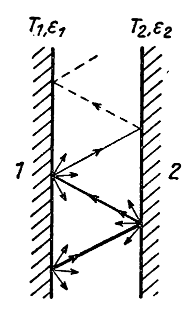


Abb. 296
Strahlungsaustausch zwischen ebenen Wänden

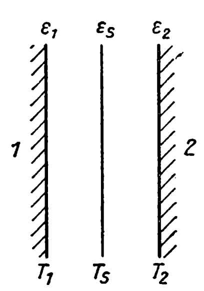


Abb. 297
Strahlungsaustausch mit Schutzschirm

5.63 *Strahlungsschutz*

Den Wärmeaustausch durch Strahlung, der besonders in der Tieftemperaturtechnik eine der hauptsächlichsten Verlustquellen darstellt, kann man wirkungsvoll verringern, wenn zwischen den Wänden *1* und *2* eine Schutzwand angeordnet wird, die den Emissionskoeffizienten ε_s besitzt und eine Temperatur T_s annehmen wird (Abb. 297). Kann der Wärmewiderstand des Schirms infolge seiner geringen Dicke (Metallfolie) vernachlässigt werden, so wird er eine solche Temperatur annehmen, daß die ihm von der Wand *1* zugestrahlte Energie I_{1s} der von ihm an die Wand *2* abgegebenen Energie I_{2s} entspricht. Wendet man für diese beiden Größen Gleichung (5/131) an, so muß gelten

$$(\dot{q}_{12})_s = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_s} - 1}(T_1^4 - T_s^4) = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_s} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1}(T_s^4 - T_2^4).$$

Daraus findet man für die gesuchte Schirmtemperatur T_s den Ausdruck

$$T_s^4 = \frac{\dfrac{T_1^4}{\dfrac{1}{\varepsilon_1} + \dfrac{1}{\varepsilon_s} - 1} + \dfrac{T_2^4}{\dfrac{1}{\varepsilon_2} + \dfrac{1}{\varepsilon_s} - 1}}{\dfrac{1}{\dfrac{1}{\varepsilon_1} + \dfrac{1}{\varepsilon_s} - 1} - \dfrac{1}{\dfrac{1}{\varepsilon_2} + \dfrac{1}{\varepsilon_s} - 1}} \tag{5/133}$$

und für die durch Strahlung ausgetauschte Wärmemenge

$$(\dot{q}_{12})_s = \frac{\sigma}{\dfrac{1}{\varepsilon_1} + \dfrac{1}{\varepsilon_2} - 1 + \left(\dfrac{2}{\varepsilon_s} - 1\right)} (T_1^4 - T_2^4). \tag{5/134}$$

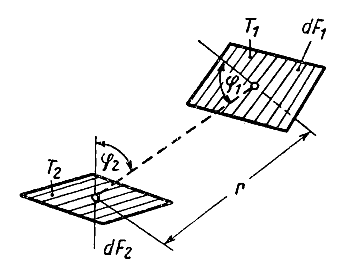


Abb. 298 Wärmeaustausch durch Strahlung zwischen geneigten Flächen

Besteht der Strahlungsschutz aus n Schirmen mit den Emissionskoeffizienten ε_s, ε_s', ε_s'' usf., so gilt an Stelle von Gleichung (5/134) die Beziehung

$$^n(\dot{q}_{12})_s = \frac{\sigma (T_1^4 - T_2^4)}{\dfrac{1}{\varepsilon_1} + \dfrac{1}{\varepsilon_2} - 1 + \left(\dfrac{2}{\varepsilon_s} - 1\right) + \left(\dfrac{2}{\varepsilon_s'} - 1\right) + \cdots \left(\dfrac{2}{\varepsilon_s^n} - 1\right)}. \tag{5/134a}$$

Sind die Emissionsverhältnisse für alle Schirme dieselben, d.h. $\varepsilon_s = \varepsilon_s' = \varepsilon_s'' = \cdots \varepsilon_s^n$, so verringert sich bei n Schirmen der Wärmestrom auf den Bruchteil

$$^n(\dot{q}_{12}) = \frac{(\dot{q}_{12})}{n + 1} \tag{5/135}$$

des Wärmestroms ohne Schirm. Aus Gleichung (5/134) geht hervor, daß der Austausch durch Strahlung bedeutend unterbunden wird, wenn $\varepsilon_s \ll \varepsilon_1$ und ε_2 gewählt wird, was z.B. bei blanker Aluminiumfolie ($\varepsilon_s = 0{,}05$) der Fall ist.

5.64 *Strahlungsaustausch zwischen beliebigen Flächen*

In den bisher betrachteten Fällen treten die Abstände zwischen den Wänden bzw. den Schirmen in den Gleichungen nicht auf, da diese im Vergleich zu den Wandabmessungen als klein vorausgesetzt wurden. Soll der Wärmeübergang

zwischen nicht parallelen Flächen endlicher Größe berechnet werden (Abb. 298), so ist sowohl die durch das LAMBERTsche Gesetz beschriebene Winkelabhängigkeit [s. Gleichung (5/124)] als auch die umgekehrt mit dem Quadrat des Abstandes abnehmende Strahlungsintensität in Rechnung zu setzen. Zwischen den beiden Flächenelementen dF_1 und dF_2 in Abb. 298, deren Temperaturen T_1 und T_2 betragen und deren Normale gegen die Verbindungsgerade von der Länge r die Winkel φ_1 und φ_2 einschließen, geht in der Sekunde die Wärmemenge

$$d^2\dot{q}_{12} = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \, \sigma \, (T_1^4 - T_2^4) \, \frac{\cos\varphi_1 \cos\varphi_2}{r^2} \, dF_1 \, dF_2 \qquad (5/136)$$

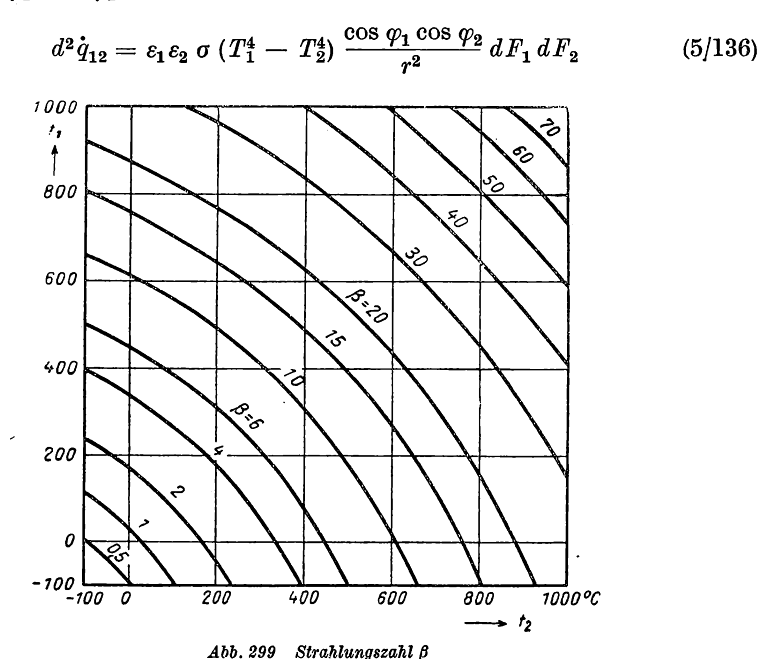


Abb. 299 Strahlungszahl β

über. Für endlich große Flächen F_1 bzw. F_2, deren Temperaturen konstant sind, ergibt sich

$$\dot{q}_{12} = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \, \sigma \, (T_1^4 - T_2^4) \int_{F_1}\int_{F_2} \frac{\cos\varphi_1 \cos\varphi_2}{r^2} \, dF_1 \, dF_2 \, . \qquad (5/136\text{a})$$

Diese Beziehung gilt streng, wenn das LAMBERTsche Gesetz erfüllt und die Reflexion zu vernachlässigen ist. Das ist immer der Fall für große Abstände und kleine Öffnungswinkel; bei großen Öffnungswinkeln auch dann, wenn die emittierenden Flächen nahezu die Eigenschaft schwarzer Körper, d.h. $\varepsilon \approx 1$ aufweisen.

5.65 *Wärmeübergangszahl der Strahlung*

Sind keine allzu großen Temperaturunterschiede zwischen den beiden Wänden vorhanden, so läßt sich der Wärmeübergang durch Strahlung ähnlich wie der durch Konvektion und Leitung berechnen und die Wärmeübergangszahl α_s

der Strahlung einführen [s. auch § 1.10.1; Gleichung (1/158)]. Für den Wärmeübergang durch Strahlung zwischen parallelen Wänden (§ 5.62) läßt sich dann setzen

$$\dot{q}_{12} = \alpha_s F (T_1 - T_2) = F \sigma_{12} (T_1^4 - T_2^4), \quad (5/137)$$

worin

$$\alpha_s = \frac{\sigma_{12}}{T_1 - T_2} (T_1^4 - T_2^4) = \sigma_{12} \cdot \beta. \quad (5/138)$$

Die von MERKEL (*653*) eingeführte Größe β läßt sich bequem aus der graphischen Darstellung der Abb. 299 entnehmen, wenn man den Schnittpunkt für die beiden Temperaturen T_1 und T_2 aufsucht.

5.66 *Zahlenangaben*

In Abb. 66 sind für eine Wellenlänge 0,65 μ die Emissionskoeffizienten einiger Stoffe angegeben. Weitere Zahlenangaben sind aus Tabelle 90 zu entnehmen.

Tabelle 90 Emissionskoeffizienten verschiedener Stoffe

Material	Oberfläche	Temperatur (°C)	ε
Aluminium	poliert	23	0,052
	blank	170	0,039
	roh	25	0,070
Blei	poliert	130	0,056
	oxydiert	28	0,280
Chrom	poliert	150	0,058
Eisen	blank	150	0,128
	Walzhaut	20	0,77
Gold	poliert	20	0,02–0,03
Kupfer	poliert	20	0,03
	angelaufen	20	0,037
	oxydiert	130	0,76
Messing	poliert	20	0,05
	matt	20	0,222
Nickel	poliert	230	0,070
Platin	poliert	230	0,054
	poliert	630	0,105
Silber	poliert	230	0,02
Zink	poliert	230	0,045
	matt	200	0,21
Zinn	matt	24	0,056–0,086
Glas	—	20	0,94
Kohle	geschliffen	620	0,79
Porzellan	glasiert	20	0,92

5.7 Wärmeaustauschapparate (*97, 384*)

Wie bereits an Beispielen gezeigt worden ist, muß bei vielen Meßverfahren der Thermodynamik und technischen Apparaten die Temperatur eines strömenden Mediums – Flüssigkeit oder Gas – geändert werden, wofür *Kühler* bzw. *Erhitzer* dienen. Im einfachsten Fall wird das abzukühlende bzw. zu erwär-

mende Medium durch ein Flüssigkeitsbad geschickt, dessen Temperatur der gewünschten Ausgangstemperatur entspricht. Allerdings treten bei diesen Apparaten im Einlauf größere Temperaturdifferenzen zwischen Bad und Gasstrom auf und haben thermodynamische Verluste zur Folge.

Bei vielen thermodynamischen Verfahren, die als Kreisprozeß arbeiten, ist es möglich, die gewünschte Änderung des Wärmeinhalts des Arbeitsmediums durch *Wärmeaustausch* mit demselben Medium zu erzielen. Hierzu dienen die als *Gegenstrom-* bzw. *Gleichstromapparate* bezeichneten Austauschgeräte, zu denen ferner die *Regeneratoren* kommen, die vor allem für technische Anlagen von großer Bedeutung sind.

5.71 *Erhitzer und Kühler*

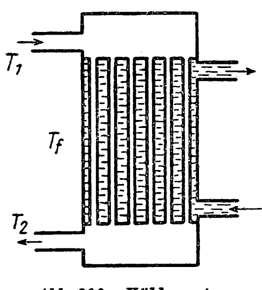


Abb. 300 Kühlersystem

In Abb. 300 ist schematisch ein Wärmeaustauschapparat dargestellt, bei dem ein Flüssigkeits- oder Gasstrom durch ein Flüssigkeitsbad erwärmt oder gekühlt werden kann. Das Gas durchströmt ein Bündel parallelgeschalteter Rohre gleicher Länge, das sich in einem Flüssigkeitsbad konstanter Temperatur T_f befindet. Bezeichnet man die Ein- und Austrittstemperaturen mit T_1 bzw. T_2, so beträgt die Enthalpieänderung des Gasstroms $i_1 - i_2 = \dot{m} c_p (T_1 - T_2)$, wenn $\dot{m}$ die in der Zeiteinheit durchströmende Gasmasse bedeutet. Die auf den Gasstrom übertragene Wärmeleistung ergibt sich aus Gleichung (5/72) zu

$$\dot{Q} = kF\,(T_f - T_{12}) = \dot{m} c_p\,(T_1 - T_2), \qquad (5/139)$$

wobei k die *Wärmedurchgangszahl* und $T_{12} = \dfrac{T_1 + T_2}{2}$ ist. Die für den Wärmeaustausch einzusetzende Oberfläche F setzt sich aus der Gesamtoberfläche aller Rohre zusammen. Nach Gleichung (5/76) errechnet sich die Wärmedurchgangszahl aus den Wärmeübergangszahlen α_i und α_a an der Innen- und Außenseite der einzelnen Rohre und dem Wärmewiderstand $\dfrac{\delta}{\lambda}$, der die Wandstärke δ und das Wärmeleitvermögen des Rohrmaterials enthält.

Um den Temperaturverlauf des Gasstroms längs des Kühlrohrs zu berechnen, betrachtet man ein Rohrelement der Länge dx. Die aus dem Gasstrom abgeführte Wärmemenge $-\dot{m} c_p\, dT$ muß der an die Flüssigkeit übertragenen $k'(T - T_f)\, dx$ entsprechen, wenn T die von x abhängige Gastemperatur und k' die pro cm Rohrlänge gerechnete Wärmedurchgangszahl ist. Durch Gleichsetzen dieser Ausdrücke findet man

$$-\frac{dT}{T - T_f} = \frac{k'}{\dot{m} c_p}\, dx,$$

woraus durch Integration der Ausdruck

$$\ln \frac{T_1 - T_f}{T_2 - T_f} = \frac{k' L}{\dot{m} c_p}$$

folgt. Unter Vernachlässigung des Wärmeübergangs von Flüssigkeit an das Rohr und des Wärmewiderstandes in der Rohrwandung gilt angenähert für turbulente Rohrströmung (d = Rohrdurchmesser)

$$k' = 0{,}10\, c_p \eta^{0,2} \left(\frac{\dot m}{d}\right)^{0,8}.$$

Nach § 5.43 besteht ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Wärmeübergang und dem Strömungswiderstand eines solchen Kühlers, der als *Druckverlust* innerhalb des Gaskreislaufs erscheint. Nach Gleichung (5/94) gilt für diesen Fall

$$\dot Q = \zeta W g c_p \frac{T_f - T_{12}}{w_0}, \tag{5/94a}$$

wenn man den Wärmedurchgang ausschließlich durch die innere Wärmeübergangszahl α_i beschreibt. In dieser Beziehung kommt explizit die Wärmeübergangszahl nicht vor; für den Kühlwiderstand ist es gleichgültig, ob bei großen Strömungsgeschwindigkeiten eine kleine Kühlerfläche oder bei kleinen Geschwindigkeiten eine große Kühlerfläche benutzt wird. Durch Vergleich von (5/139) und (5/94a) ergibt sich schließlich

$$\frac{w_m}{f} = \zeta_g \frac{\Delta p}{\dot m} \cdot \frac{T_f - T_{12}}{T_1 - T_2}, \tag{5/140}$$

wenn an Stelle von w_0 die mittlere Geschwindigkeit w_m und der gesamte Durchströmquerschnitt der Röhrchen f eingeführt wird. Berücksichtigt man außerdem die Kontinuitätsgleichung $w_m f = \frac{\dot m}{\gamma}$, so ergeben sich aus Gleichung (5/140) für turbulente Strömung die wichtigen Beziehungen

$$f = \dot m \sqrt{\frac{1}{\zeta g \varrho \Delta p} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_f - T_{12}}}, \tag{5/141}$$

$$w_m = \sqrt{\zeta g \frac{\Delta p}{\varrho} \cdot \frac{T_f - T_{12}}{T_1 - T_2}}. \tag{5/142}$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich für überschlägige Berechnungen von Wärmeaustauschern der Gesamtquerschnitt der Strömung und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ermitteln, wenn die sekundliche Gasmasse $\dot m$, ihre Dichte ϱ, der Druckabfall Δp, das Temperaturverhältnis $\left(\frac{T_1 - T_2}{T_f - T_{12}}\right)$ und der Faktor ζ des Austauschers gegeben sind.

Das Verhältnis von Rohrlänge L zum Röhrchendurchmesser d muß aus den Wärmeübergangsgleichungen des Abschnittes 5.454 berechnet werden, wozu der Einfachheit halber Gleichung (5/109)

$$\mathrm{Nu} = 0{,}040\, (\mathrm{Pé})^{0,75}$$

benutzt und $\Pr = \frac{\text{Pé}}{\text{Re}} = 1$ angenommen wird. Mit Berücksichtigung von Gleichung (5/106) findet man daraus

$$\frac{L}{d} = \frac{(\text{Re})^{0,25}\,(T_1 - T_2)}{0{,}16 \cdot (T_f - T_{12})}. \tag{5/143}$$

Setzt man in $\text{Re} = \frac{w_m d}{\nu} = \frac{w_m d \varrho}{\eta}$ den Wert w_m aus Gleichung (5/142) ein, so erhält man schließlich die Beziehung

$$\frac{L}{d} = 6{,}25 \left[\frac{T_1 - T_2}{T_f - T_{12}}\right]^{7/8} \zeta \frac{\varrho\, d^2}{g \eta^2} \Delta p^{1/8}. \tag{5/144}$$

Aus dieser Formel läßt sich unter der Annahme $\Pr = 1$ hinreichend genau für eine vorgegebene Rohrlänge L und den Druckverlust Δp bei bekannten Gaseigenschaften Rohrdurchmesser d und gesamte Strömungsfläche f berechnen. Bei Austauschern mit großer Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Auslauf zerlegt man zweckmäßig die Gesamtlänge in Teilstücke, in denen jeweils mit konstanten mittleren Stoffwerten gerechnet werden kann. Dasselbe gilt auch für den Fall, daß der äußere Wärmeübergang eine merkliche Rolle für die Berechnung der Wärmedurchgangszahl spielt.

In vielen Fällen ist der Druckverlust des Austauschers gegen die gesamte Druckdifferenz des Kreislaufes zu vernachlässigen, wie z. B. bei Kühlschlangen von Kompressoren oder Vorkühlbädern in Gasverflüssigungsapparaten.

5.72 *Gleichstrom- und Gegenstromwärmeaustauscher*

5.721 Allgemeines

Der Gegenstrom- und Gleichstromwärmeaustauscher, in der Technik auch *Rekuperator* genannt, hat die Aufgabe, Wärmeenergie von einem strömenden Medium auf ein zweites, ebenfalls strömendes Gas oder Flüssigkeit zu übertragen, wobei große Temperaturdifferenzen zwischen Zu- und Ablauf vorhanden sein können. Dieser Wärmeaustausch geschieht in vielen Fällen in koaxialen Rohren, wobei im Falle derselben Strömungsrichtung für beide Medien ein *Gleichstromwärmeaustauscher*, andernfalls ein *Gegenstromwärmeaustauscher* vorliegt. Im ersten Fall werden bei verschiedener Eintrittstemperatur der beiden Gasströme die Austrittstemperaturen sich einander nähern und eine mittlere gemeinsame Temperatur annehmen. Dieser Vorgang entspricht thermodynamisch der Mischung zweier Gase, die jedoch nicht miteinander in Berührung kommen und daher auch nicht miteinander reagieren können. Im Gegenstromapparat werden innerhalb eines großen Temperaturbereiches Wärmemengen von einem Gasstrom auf den zweiten ohne nennenswerte Temperaturdifferenzen übertragen; bei verlustlosen Austauschern sind an jeder Stelle des Doppelrohres die Temperaturen der beiden Gasströme gleich.

Neben der Anordnung mit ineinandergesteckten Rohren (s. Abb. 307), bei der der Wärmeübergang im Innen- und Außenrohr nach § 5.45 zu berechnen

ist, sind eine Reihe anderer Ausführungen möglich, wie in § 5.725 gezeigt wird. Eine besondere Bauart, der *Kreuzstromwärmeaustauscher*, der in Abb. 301 dargestellt ist, wird häufig in Gasverflüssigungsapparaten benutzt, wobei das Hochdruckgas durch das gewendelte Innenrohr strömt, während das entspannte Niederdruckgas dieses im Kreuzstrom (s. § 5.44) kühlt. Der Vorteil dieser Konstruktion liegt im sehr kleinen Druckabfall auf der Niederdruckseite und in einer kurzen und gedrängten Bauweise.

Für die Konstruktion von Wärmeaustauschern nach dem Gegenstrom- und Gleichstromprinzip sind eine Reihe von Gesichtspunkten maßgebend: 1. Zulässige Druckverluste für beide Gasströme, 2. Gewicht und Wärmekapazität des Apparates, 3. Raumbedarf und 4. zulässige Austauschverluste.

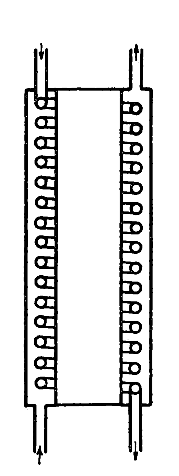


Abb. 301 Gegenstromwärmeaustauscher mit Kreuzstrom

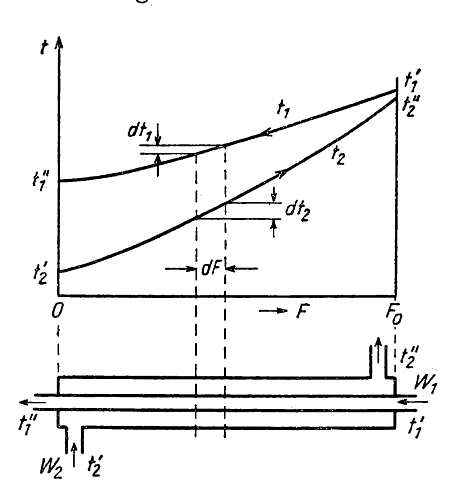


Abb. 302 Temperaturverlauf im Gegenstromapparat

5.722 Berechnung des Gegenstromwärmeaustauschers (*98*, *915*)

In Abb. 302 ist ein Gegenstromapparat mit koaxialen Rohren dargestellt; im oberen Teil sind die Temperaturen der beiden Flüssigkeits- oder Gasströme abhängig von der Rohrfläche F angegeben. Durch das Innenrohr strömt die sekundliche Gasmenge $\dot{m}_1$, deren spezifische Wärme c_1 beträgt; die entsprechenden Werte $\dot{m}_2$ und c_2 gelten für den Gasstrom im Außenrohr. Die zugehörigen Wärmekapazitäten berechnen sich aus

$$W_1 = \dot{m}_1 \cdot c_1 \quad \text{und} \quad W_2 = \dot{m}_2 \cdot c_2. \tag{5/145}$$

Die Zu- und Ablauftemperaturen der beiden Ströme sind mit t_1' und t_2' bzw. t_1'' und t_2'' bezeichnet; die Gesamtfläche des Apparates beträgt F_0, die sich aus der Gesamtlänge und der mittleren für den Wärmeaustausch verantwortlichen Rohroberfläche errechnet. Für einen beliebigen Querschnitt F, in dem die Temperaturen der beiden Gasströme t_1 bzw. t_2 sind, ergibt sich die übertragene

Wärmemenge $d\dot{q}$ für das Flächenelement dF aus Gleichung (5/73) zu

$$d\dot{q} = k(t_1 - t_2)\, dF,$$

wobei sich die *Wärmedurchgangszahl k* nach Gleichung (5/76) aus

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \tag{5/146}$$

zusammensetzt. In dieser Formel entsprechen die Wärmeübergangszahlen α_1 und α_2 den für das Innenrohr und die äußere Oberfläche des Innenrohres geltenden Werten, δ und λ der Wandstärke und Wärmeleitfähigkeit des Innenrohres. In der Berechnung wird ferner angenommen, daß die Stoffwerte der beiden Gasströme c, ϱ, η und des Rohrmaterials λ Konstanten sind; andernfalls ist der Rechenvorgang abschnittsweise durchzuführen.

Bei Gegenstrom ist die vom Strom *1* abgegebene Wärmemenge

$$W_1 dt_1 = k\,(t_1 - t_2)\, dF$$

und die vom Strom *2* aufgenommene Wärmemenge

$$W_2 dt_2 = k\,(t_1 - t_2)\, dF,$$

woraus zwei gekoppelte lineare homogene Differentialgleichungen erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten folgen:

$$\frac{k}{W_1} t_1 - \frac{k}{W_1} t_2 - \frac{dt_1}{dF} = 0, \tag{5/147}$$

$$\frac{k}{W_2} t_1 - \frac{k}{W_2} t_2 - \frac{dt_2}{dF} = 0. \tag{5/148}$$

Unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen

$$F = 0: \quad t_1 = t_1'', \quad t_2 = t_2',$$

$$F = F_0: \quad t_1 = t_1', \quad t_2 = t_2''$$

ergibt die Integration der Gleichungen (5/147) und (5/148) den Temperaturverlauf für die beiden Ströme

$$\frac{t_1 - t_1'}{t_1' - t_2'} = \frac{W_2}{W_1} \frac{e^{\left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF_0}{W_1}} - e^{\left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF}{W_1}}}{\frac{W_2}{W_1} e^{\left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF_0}{W_1}} - 1}, \tag{5/149}$$

$$\frac{t_2 - t_2'}{t_1' - t_2'} = \frac{e^{\left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF}{W_1}} - 1}{\frac{W_2}{W_1} e^{\left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF_0}{W_1}} - 1}. \tag{5/150}$$

Für den Sonderfall $W_1 = W_2$ gehen diese Gleichungen über in

$$\frac{t_1 - t_1'}{t_1' - t_2'} = \frac{1 - \frac{F}{F_0}}{1 + \frac{W_1}{kF_0}}; \quad \frac{t_2 - t_2'}{t_1' - t_2'} = \frac{\frac{F}{F_0}}{1 + \frac{W_1}{kF_0}}, \tag{5/151}$$

d. h., die Temperaturen ändern sich in diesem Fall linear mit der Austauschfläche und verlaufen parallel.

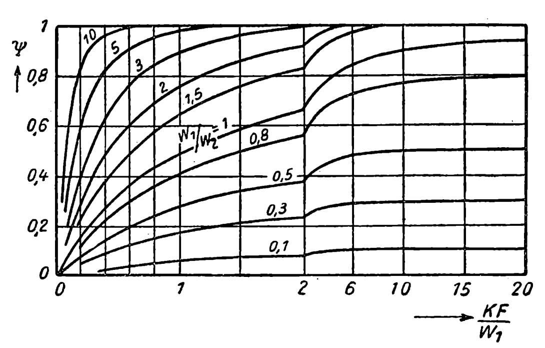


Abb. 303 Zur Berechnung des Gegenstromapparates

Die gesamte Temperaturänderung der beiden Gasströme ergibt sich aus den Gleichungen (5/149) und (5/150), wenn für $F = 0$ die Temperatur $t = t_1''$ und für $F = F_0$ $t_2 = t_2''$ eingesetzt wird. Man erhält damit

$$\frac{t_1' - t_1''}{t_1' - t_2'} = \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1 - e^{-\left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF_0}{W_1}}}{\frac{W_2}{W_1} - e^{-\left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF_0}{W_1}}} = \frac{W_2}{W_1}\Psi, \tag{5/152}$$

$$\frac{t_2'' - t_2'}{t_1' - t_2'} = \frac{1 - e^{-\left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF_0}{W_1}}}{\frac{W_2}{W_1} - e^{-\left(1 - \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF_0}{W_1}}} = \Psi. \tag{5/153}$$

Die Funktion $\Psi\left(\frac{W_1}{W_2}, \frac{kF_0}{W_1}\right)$ ist in Abb. 303 aufgetragen und kann zur Ermittlung der Temperaturdifferenzen zwischen Zu- und Ablauf für beide Ströme herangezogen werden. Für den Sonderfall $W_1 = W_2$ ergibt sich aus Gleichung (5/151) mit $F = F_0$ und $t_2 = t_2''$ die Funktion

$$\Psi = \frac{1}{1 + \frac{W_1}{kF_0}}. \tag{5/154}$$

Die Temperaturdifferenzen am „warmen" und „kalten" Ende des Wärmeaustauschers findet man aus den Gleichungen (5/151) und (5/153) zu

$$\frac{t_1' - t_2''}{t_1' - t_2'} = 1 - \Psi \quad \text{und} \quad \frac{t_1'' - t_2'}{t_1' - t_2'} = 1 - \Psi \cdot \frac{W_2}{W_1} \tag{5/155}$$

und die ausgetauschte Wärmemenge bei Gegenstrom zu

$$\dot{Q}_{12} = W_1(t_1' - t_1'') = W_2(t_2'' - t_2') = W_2(t_1' - t_2')\,\Psi. \tag{5/156}$$

Größe der Austauschfläche. Wie aus der Berechnung der Ausbeute eines Gasverflüssigungsapparates hervorgeht (s. § 6.41), hängt diese maßgeblich von der

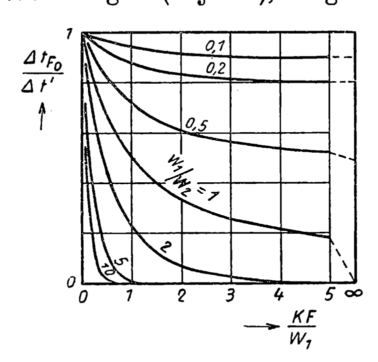


Abb. 304 Temperaturdifferenz am warmen Ende eines Gegenströmers

Temperaturdifferenz der beiden Gasströme am „warmen" Ende des Gegenstromaustauschers ab. Sieht man von weiteren Anforderungen, z. B. Druckabfall, an den Wärmeaustauscher ab, so wird durch diese Temperaturdifferenz die Größe F_0 der Austauschfläche bestimmt. Führt man für die Temperaturunterschiede an den Austauscherenden die Abkürzungen

$$\Delta t_{F_0} = t_1' - t_2'' \quad \text{für} \quad F = F_0$$

und

$$\Delta t_0 = t_1'' - t_2' \quad \text{für} \quad F = 0$$

ein, so folgt aus Gleichung (5/155)

$$1 - \frac{\Delta t_{F_0}}{\Delta t'} = \frac{W_1}{W_2} \cdot \left(1 - \frac{\Delta t_0}{\Delta t'}\right) = \Psi, \tag{5/157}$$

wenn $\Delta t' = t_1' - t_2'$ die Temperaturdifferenz am Zulauf der beiden Ströme sind. Diese Beziehung ist in Abb. 304 über der Größe $\frac{kF}{W_1}$ aufgetragen; wird die Temperaturdifferenz Δt_{F_0} vorgegeben, kann aus diesem Diagramm die erforderliche Austauschfläche entnommen werden.

5.723 Wirkungsgrad des Wärmeaustauschers

Die im Austauscher übertragene Wärmemenge ist durch Gleichung (5/156) gegeben; aus Abb. 304 geht hervor, daß ein vollkommener Wärmeaustauscher nur bei unendlich großer Austauschfläche oder unendlich großer Wärmedurchgangszahl möglich ist. Nimmt man W_1 und W_2 als konstant an, so wird der vollkommene Wärmeaustausch nur dann erreicht, wenn die Temperaturdifferenz an einem der beiden Austauscherenden verschwindet, d.h. $\Delta t_0 = 0$ oder $\Delta t_{F_0} = 0$. Das bedeutet, daß in diesem Fall das Gas mit der kleineren Wärmekapazität vollständig auf die Anfangstemperatur des anderen Gases

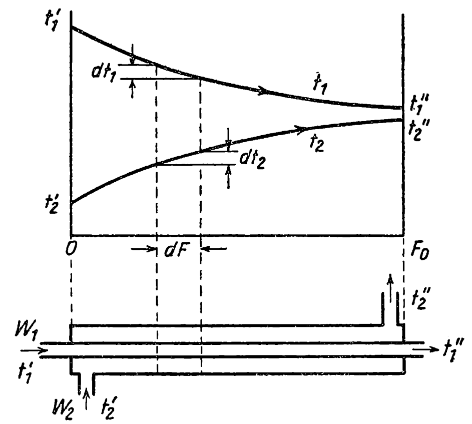


Abb. 305 Temperaturverlauf im Gleichstromwärmeaustauscher

erwärmt oder abgekühlt werden kann. Unter Berücksichtigung von Gleichung (5/156) ergibt sich damit der *Wirkungsgrad* des Wärmeaustauschers zu

$$\eta = \frac{t_1' - t_1''}{t_1' - t_2'} = \frac{W_2}{W_1}\,\Psi \quad \text{für} \quad W_1 \leqslant W_2, \tag{5/158}$$

$$\eta = \frac{t_1' - t_1''}{t_1' - t_2'} \cdot \frac{W_1}{W_2} = \Psi \quad \text{für} \quad W_1 \geqslant W_2, \tag{5/158a}$$

der unmittelbar aus Abb. 303 abgelesen werden kann.

Der *Gütegrad* von Wärmeaustauschern wurde von GLASER (*320*) einer eingehenden Analyse unterzogen, wobei hervorgehoben wird, daß im Gegensatz zur Arbeitsmaschine beim Wärmeaustauscher das Verhältnis von ausgetauschter zur maximal austauschbaren Wärmeenergie keine feste Beziehung zwischen Nutzarbeit und Arbeitsverlust darstellt. Zur Beurteilung des Wirkungsgrades eines Austauschers muß demnach das ganze Arbeitsverfahren, an dem der Apparat beteiligt ist, betrachtet werden.

5.724 Berechnung des Gleichstromwärmeaustauschers

In ähnlicher Weise wie in § 5.722 lassen sich an Hand der Abb. 305, in der ein Gleichstromaustauscher und die Temperaturen der beiden Gasströme abhängig von der Austauschfläche F dargestellt sind, die Verhältnisse im einzelnen

berechnen. Benutzt man dieselben Bezeichnungen, so lauten die Differentialgleichungen für diesen Fall

$$\frac{k}{W_1} \cdot t_1 - \frac{k}{W_1} \cdot t_2 + \frac{dt_1}{dF} = 0, \tag{5/159}$$

$$\frac{k}{W_2} \cdot t_1 - \frac{k}{W_2} \cdot t_2 - \frac{dt_2}{dF} = 0. \tag{5/160}$$

Mit den Grenzbedingungen $t_1 = t_1'$, $t_2 = t_2'$ für $F = 0$ und $t_1 = t_1''$, $t_2 = t_2''$ für

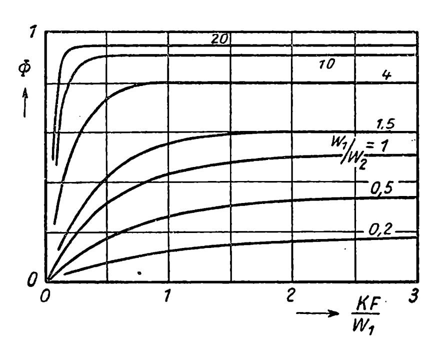


Abb. 306 Zur Berechnung von Gleichstromwärmeaustauschern

$F = F_0$ ergibt die Integration der Gleichungen

$$\frac{t_1' - t_1}{t_1' - t_2'} = \frac{1 - e^{-\left(1 + \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF}{W_1}}}{1 + \frac{W_2}{W_1}} \cdot \frac{W_2}{W_1} = \frac{W_2}{W_1}\,\Phi, \tag{5/161}$$

$$\frac{t_2 - t_2'}{t_1' - t_2'} = \frac{1 - e^{-\left(1 + \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF}{W_1}}}{1 + \frac{W_2}{W_1}} = \Phi. \tag{5/162}$$

Die Funktion $\Phi\left(\frac{W_1}{W_2}, \frac{kF}{W_1}\right)$ ist in Abb. 306 über der Größe $\frac{kF}{W_1}$ aufgetragen, die gesamten Temperaturänderungen $t_1' - t_1''$ und $t_2'' - t_2'$ ergeben sich, wenn man in die obigen Formeln $F = F_0$ einsetzt. Die Güte der Wärmeausnutzung wird durch den Unterschied der Ablauftemperatur $t_1'' - t_2''$ gegeben, der um so kleiner wird, je größer das Produkt kF_0 ist. Durch Kombination von Gleichung (5/161) und (5/162) findet man

$$\frac{t_1'' - t_2''}{t_1' - t_2'} = 1 - \Phi\left(1 + \frac{W_2}{W_1}\right) = e^{-\left(1 + \frac{W_1}{W_2}\right)\frac{kF_0}{W_1}}. \tag{5/163}$$

Die ausgetauschte Wärmemenge ergibt sich aus

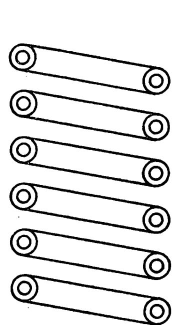
$$Q_{12} = W_1(t_1' - t_1'') = W_2(t_2'' - t_2') = W_2(t_1' - t_2')\,\Phi. \qquad (5/164)$$

Gleichzeitig stellt der Verlauf von Φ in Abb. 306 den Temperaturverlauf längs der Austauschfläche F für den Strom W_2 dar.

5.275 Konstruktionsformen

Die in der Praxis benutzten Bauformen von Gegen- und Gleichstromwärmeaustauschern lassen sich nach Art des Wärmeübergangs zwischen den Gasströmen unterscheiden. Hinsichtlich der Berechnung ihrer Austauschfläche gelten unabhängig von der technischen Ausführung die Formeln der §§ 5.722–24.

Der klassische Gegenstromapparat besteht, wie in Abb. 307 dargestellt ist, aus zwei ineinandergesteckten Rohren R_1 und R_2, die aus Platzersparnis zu



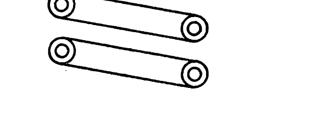


Abb. 307 LINDE-Gegenstromwärmeaustauscher

Abb. 308 Gegenströmer nach NELSON

einer Wendel aufgewickelt sind. Die für die Berechnung der Wärmedurchgangszahl k notwendigen Wärmeübergangszahlen α_1 und α_2 werden auf den Innendurchmesser des Innenrohres R_1 bzw. auf dessen Außendurchmesser bezogen, wobei als Strömungsquerschnitt für den Außenstrom der Ringspalt zwischen beiden Rohren einzusetzen ist. Der thermodynamische Nachteil dieser Konstruktion besteht darin, daß die nach Gleichung (5/109) zu berechnende Wärmeübergangszahl nur mäßig hohe Werte im allgemeinen erreicht und ferner besonders auf der Niederdruckseite ein relativ hoher Druckverlust auftritt.

Als eine Weiterentwicklung dieser Bauform, die allerdings schwierig herzustellen ist, kann der von NELSON angegebene Gegenströmer (Abb. 308) angesehen werden, bei dem das Innenrohr als plattgewalztes Rohr mit spaltförmigem Querschnitt ausgebildet wird. Dadurch wird bei gleichem Strömungsquerschnitt des für den Hochdruckstrom bestimmten Innenrohres die Rohroberfläche wesentlich größer und ergibt sowohl für den inneren als auch den äußeren Wärmeübergang größere Werte.

Eine ähnliche Wirkung läßt sich auch dadurch erzielen, daß man an Stelle eines einzigen Innenrohres ein Bündel aus mehreren dünneren Rohren verwendet, die miteinander verdrillt sind und ebenfalls eine vergrößerte Austauschfläche ergeben. Vielfach werden aus Gründen der einfacheren Herstellung die Rohre nicht ineinandergesteckt, sondern aufeinandergewickelt und verlötet. Da beim Wärmedurchgang der Wärmewiderstand der Rohrwand zu vernachlässigen ist, steht diese Methode dem gewöhnlichen LINDE-Gegenströmer kaum nach.

Bei der zweiten, grundsätzlich verschiedenen Bauart wird das Innenrohr vom zurückkehrenden Gasstrom im *Kreuzstrom* gekühlt. Die zuerst von HAMPSON

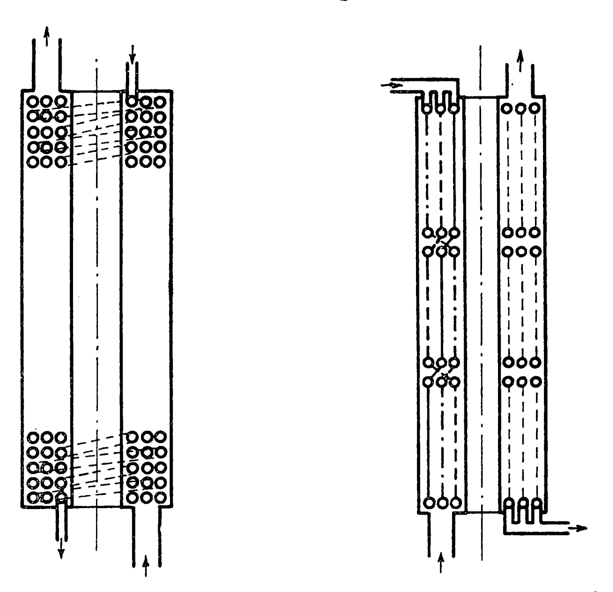


Abb. 309 HAMPSON-Gegenströmer

Abb. 310 Mehrlagiger, parallel geschalteter Gegenströmer für Kreuzstrom

angegebene Konstruktion (Abb. 309) besteht aus dem Innenrohr, das in flachen Spiralen aufgewunden wird und dessen Verbindungen abwechselnd an der Innen- und Außenseite liegen. Der Gasstrom mit dem größeren spezifischen Volumen wird durch das äußere Mantelrohr geführt und bewirkt im Kreuzstrom, der nach Gleichung (5/96) zu berechnen ist, einen vorzüglichen Wärmeaustausch. Infolge des größeren Strömungsquerschnitts und der kurzen Baulänge besitzt dieser Austauscher einen viel geringeren Druckverlust als die LINDEsche Bauart. Der relativ hohe Druckverlust auf der *Hochdruckseite* läßt sich durch Parallelschaltung der einzelnen Stränge wesentlich verringern; es muß jedoch Sorge getragen werden, daß die parallelgeschalteten Rohre dieselbe Länge besitzen, damit sich der Gasstrom gleichmäßig verteilt. Dies läßt sich durch die in Abb. 310 dargestellte Anordnung erzielen, bei der die Hochdruckrohre abwechselnd als 1., 2. oder 3. Lage auf ein Drittel der Gesamtlänge ge-

wickelt werden. Eine noch weitergehende Unterteilung sichert die von ROEBUCK angegebene Konstruktion, bei der 4 parallelgeschaltete Rohre gleicher Länge zu vierlagigen Rohrwickeln gebogen werden.

TRUMPLER und DODGE (*938*) haben einen Kreuzstromgegenströmer für Tieftemperaturzwecke angegeben, bei dem die Rohre außen mit Rippen versehen sind, um die äußere Wärmeübergangszahl zu erhöhen. Den gleichen Zweck verfolgt die von PARKINSON (*718*) angegebene Konstruktion, die in Abb. 311 dargestellt ist. Die dünnen, mehrfach parallelgeschalteten Hochdruckrohre sind als

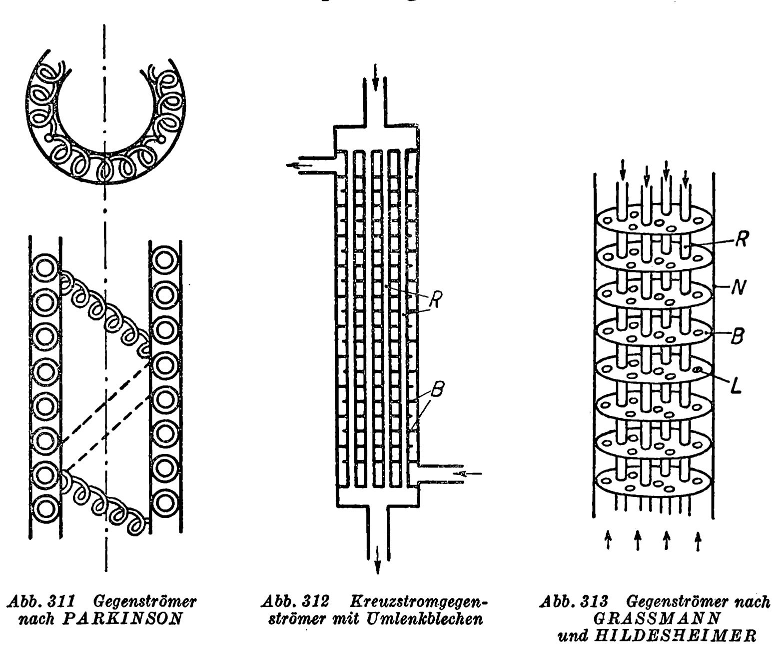


Abb. 311 Gegenströmer nach PARKINSON

Abb. 312 Kreuzstromgegenströmer mit Umlenkblechen

Abb. 313 Gegenströmer nach GRASSMANN und HILDESHEIMER

Doppelwendeln ausgeführt und werden von zwei Neusilberblechmänteln, zwischen denen das Niederdruckgas zurückgeleitet wird, begrenzt. Diese leicht herstellbare Bauweise sichert einen vorzüglichen Wärmeübergang und weist einen sehr kleinen Druckverlust auf der Niederdruckseite auf.

Eine Kreuzstromführung des Niederdruckgases ist auch mit der in Abb. 312 dargestellten Konstruktion zu erzielen, die aus mehreren parallelgeschalteten Hochdruckrohren R besteht, die das Niederdruckgas annähernd im Kreuzstrom zu den Hochdruckrohren führen.

Neuerdings haben GRASSMANN und HILDESHEIMER (*338*) eine neuartige Konstruktion eines Gegenstromwärmeaustauschers angegeben und hinsichtlich Wirksamkeit und Druckabfall untersucht. Dieser besteht, wie aus Abb. 313 ersichtlich ist, aus einem Bündel parallelgeschalteter Hochdruckrohre R, die im Niederdruckrohr N aus schlecht wärmeleitendem Material angeordnet sind. Um den äußeren Wärmeübergang wirksam zu vergrößern, sind mit den Hochdruckrohren dünne, kreisförmige Kupferbleche B in Abständen von 10 bis

20 mm verlötet. In diesen Blechen sind eine große Anzahl von Bohrungen L von 7 mm Durchmesser angebracht, die gegeneinander versetzt sind, um den Gasstrom bei jedem Durchtritt erneut umzulenken. Infolge dieser Lochströmungen bildet sich an den Bohrungen nur eine dünne Grenzschicht aus und liefert große Wärmeübergangszahlen, wobei ebenfalls der Druckverlust vergrößert wird. Diese Bauart weist einen relativ kleinen Druckverlust auf, besitzt eine große Austauschfläche pro kg Gewicht und ermöglicht bei Gasverflüssigungsanlagen eine sehr kurze Anfahrzeit.

5.73 *Regeneratoren* (*384*)

5.731 Wirkungsweise von Regeneratoren

Als Regeneratoren bezeichnet man umschaltbare Wärmeaustauscher, durch die das Gas abwechselnd hindurchströmt und bei denen die übergehende Wärme in einer Füllmasse großer Wärmekapazität *vorübergehend* gespeichert wird. Ein ununterbrochener Betrieb erfordert wenigstens zwei Regeneratoren, damit

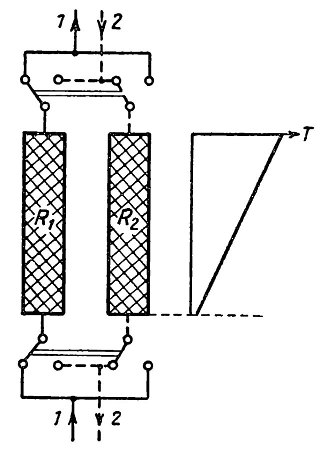


Abb. 314 Wirkungsweise eines Regenerators

gleichzeitig ein Gasstrom abgekühlt und der andere erwärmt werden kann. In Abb. 314 ist die Umschaltung zweier Regeneratoren R_1 und R_2 dargestellt, die nacheinander in entgegengesetzter Richtung von den Gasen *1* und *2* durchströmt werden. Durch Schaltventile, die bei technischen Anlagen automatisch in gewissen Zeitabständen betätigt werden, wird die Umschaltung von der Kühlperiode in die Heizperiode vorgenommen. In der gezeichneten Stellung der Ventile strömt das kalte Gas *1* durch den 1. Regenerator und erzeugt die danebenstehende Temperaturverteilung in der Füllmasse. Gleichzeitig wird dem 2. Regenerator von oben das warme Gas *2* zugeführt, das sich beim Durchströmen von R_2 ungefähr auf die Eingangstemperatur von R_1 abkühlt. Nach einer bestimmten, von der Wärmekapazität der Speichermasse und dem zu überwindenden Temperaturunterschied abhängigen Zeit werden die beiden Ventilpaare gleichzeitig umgeschaltet und die Rollen der beiden Regeneratoren vertauscht.

Diese Speicherwärmeaustauscher besitzen gegenüber den üblichen Gegenstromwärmeaustauschern den großen Vorteil, daß beim Betrieb mit Gasgemischen, z. B. feuchter Luft, sich der Wasserdampf während der Kaltperiode als Eisniederschlag ausscheidet und während der Warmperiode wieder aufgetaut und herausgeführt wird. Ferner zeichnen den Regenerator billige Herstellung und sehr gute Wirkungsgrade (bis zu 99%) aus. Das Hauptanwendungsgebiet des Regenerators liegt in der chemischen Industrie und in der Verwendung in Gastrennungsanlagen; nur in Einzelfällen werden diese für physikalische Anlagen gebraucht (s. § 6.65).

5.732 Theorie des Regenerators

Der Einfachheit halber soll angenommen werden, daß die Längswärmeleitfähigkeit der Regeneratormasse vernachlässigt werden kann und die Füllung aus dünnen, gut wärmeleitenden Blechen oder Drähten bestehe. Bezeichnet man

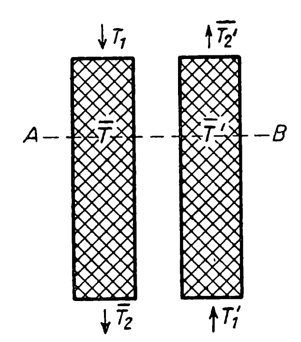


Abb. 315 Zur Theorie des Regenerators

mit C bzw. C' die Wärmekapazitäten der in der Sekunde durch den Regenerator strömenden Gasmengen und mit t bzw. t' die Dauer der Warm- bzw. Kaltperiode, so stellen $C \cdot t$ und $C' \cdot t'$ die Wärmekapazitäten der während einer Periode durch den Regenerator strömenden Gasmengen dar. Im Beharrungszustand gibt das wärmere Gas während der Warmperiode ebensoviel Wärme ab, wie das kältere Gas in der Kaltperiode aufnimmt. Für das oberhalb des Querschnitts A–B in Abb. 315 liegende Regeneratorstück ergibt sich im Gegenstrombetrieb daher die Beziehung

$$C \cdot t\left(T_1 - \overline{T}\right) = C' \cdot t'\left(\overline{T_2'} - \overline{T'}\right), \tag{5/165}$$

wenn T_1 bzw. T_1' die Eintrittstemperaturen der beiden Gasströme und $\overline{T_2}$ bzw. $\overline{T_2'}$ deren Austrittstemperaturen bedeuten. Die örtlichen Temperaturen der Füllmasse im Querschnitt A–B sind mit $\overline{T}$ bzw. $\overline{T'}$ bezeichnet. Daraus ergibt sich die Temperaturänderung der Speichermasse

$$\overline{T} - \overline{T'} = T_1 - \overline{T_2'} - \frac{C't' - Ct}{C't'}\left(T_1 - \overline{T}\right). \tag{5/166}$$

Aus den Gleichungen (5/165) und (5/166) erkennt man, daß im ganzen Regenerator die mittlere Temperatur $\overline{T}$ des wärmeren Gases abhängig von der mittleren Temperatur $\overline{T'}$ des kälteren Gases eindeutig festgelegt ist, wenn die zeitlichen Mittelwerte der Temperaturen beider Gase T_1 und $\overline{T_2'}$ am oberen Ende des Regenerators bekannt sind. Im speziellen Fall $C \cdot t = C' \cdot t'$ folgt aus Gleichung (5/166)

$$\overline{T} - \overline{T'} = T_1 - \overline{T_2'}$$

für jede Stelle des Regenerators.

Betrachtet man nunmehr die Speichermasse im Wärmeaustausch mit den beiden vorbeistreichenden Gasströmen veränderlicher Temperatur, so ergibt

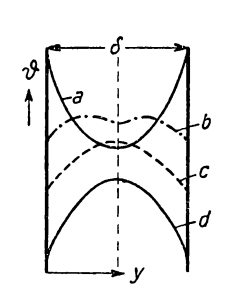


Abb. 316 Örtlicher Temperaturverlauf in der Speichermasse

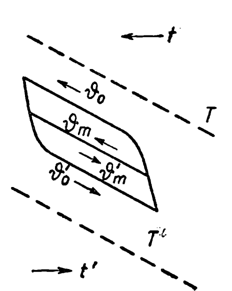


Abb. 317 Zeitlicher Temperaturverlauf in einem Regeneratorquerschnitt

sich für einen Blechstreifen der Dicke δ, der längs angeströmt wird, folgendes Bild (Abb. 316): Zu Beginn der Kaltperiode (a) wird infolge der thermischen Trägheit und der endlichen thermischen Leitfähigkeit des Speichermaterials die Oberflächentemperatur höher als in Blechmitte sein. Während der Kaltperiode werden die Randtemperaturen und später auch die Temperaturen in der Mitte (b, c) abgebaut, bis schließlich der mit d bezeichnete nach unten offene, parabelförmige Temperaturverlauf entsteht. Trägt man in Abb. 317 die Oberflächentemperatur ϑ_0 und ϑ_0' bzw. die mittleren Temperaturen ϑ_m und ϑ_m' für die Speicherfüllung in Abhängigkeit von der Zeit für die Kalt- und Warmperiode auf, so ergibt sich ein geschlossener Zyklus; die gestrichelten Geraden stellen die Gastemperaturen T bzw. T' dar. Aus dieser Darstellung ist unmittelbar die für den Wärmeübergang von Gas an Speichermasse verantwortliche Temperaturdifferenz $T - \vartheta_0$ bzw. $\vartheta_0' - T'$ abhängig von der Zeit, ferner die Temperaturänderung der Speichermasse zu entnehmen, aus der sich mit Hilfe der spezifischen Wärme des Speichermaterials die in einer Periode aufgespeicherte Wärmemenge berechnen läßt.

Mit Berücksichtigung der Gleichung (5/4) ergibt sich die zeitliche Änderung der Temperatur für das Innere der Speichermasse zu

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2}, \qquad (5/167)$$

wenn y der Abstand von der Oberfläche (s. Abb. 316) bedeutet. Bezeichnet man ein kurzes Regeneratorstück, dessen Gesamtoberfläche df ist, so gibt das Gas in der Zeit dt die Wärmemenge

$$dQ = -C\,dt\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_t df \tag{5/168}$$

an die Speichermasse ab. Ist α die Wärmeübergangszahl und ϑ_0 die Oberflächentemperatur, dann wird die Wärmemenge

$$dQ = \alpha\,df\,(T - \vartheta_0)\,dt \tag{5/169}$$

übertragen; durch Gleichsetzen beider Ausdrücke findet man

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_t = \frac{\alpha}{C}\,(\vartheta_0 - T). \tag{5/170}$$

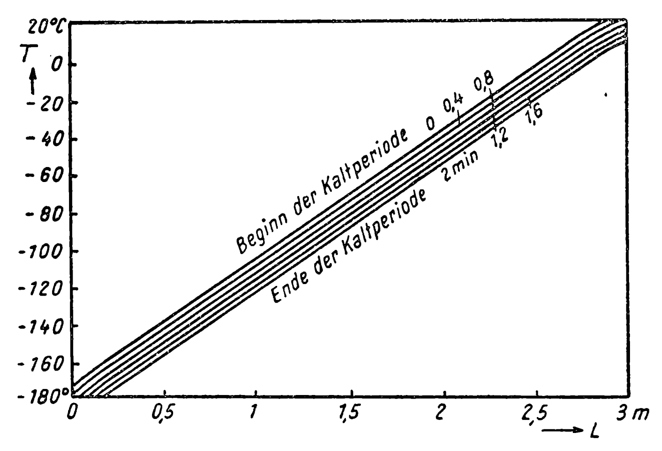


Abb. 318 Temperaturverteilung in einem Regenerator

Außerdem wird durch die übertragene Wärmemenge dQ der Wärmeinhalt der Speichermasse erhöht, da

$$dQ = dC_s\left(\frac{\partial \vartheta_m}{\partial t}\right)_f dt_F \tag{5/171}$$

ist, wenn mit C_s die Wärmekapazität des Oberflächenelementes df bezeichnet wird. Berücksichtigt man weiter, daß dieses Speicherelement das Volumen $\frac{\delta}{2}\,df$ besitzt, so wird

$$dC_s = \frac{\varrho c \delta}{2}\,df, \tag{5/172}$$

woraus durch Vergleich der Gleichungen (5/169) und (5/171)

$$\left(\frac{\partial \vartheta_m}{\partial t}\right)_f = \frac{2\alpha}{\varrho c \delta}\,df \tag{5/172}$$

folgt. Diese letzten Differentialgleichungen bestimmen zusammen mit den Grenzbedingungen den gesamten Temperaturverlauf im Regenerator. In Abb. 318 ist schematisch der Beharrungszustand eines Regenerators bei gleichen Gasmengen in der Kalt- und Warmperiode für Luft-Stickstoff dargestellt, wobei für verschiedene Zeiten während der Kaltperiode die Temperatur über der Regeneratorlänge L aufgetragen ist. Mit Ausnahme der Regeneratorenden ist ein konstanter Temperaturgradient vorhanden.

GLASER (*317*) hat an Hand von Temperaturmessungen innerhalb eines Regenerators mit Hilfe der Gleichung (5/172) die Wärmeübergangszahl des Gases an den Regeneratoreinsätzen bestimmt.

5.733 Bauformen

Die in der Technik benutzten Regeneratoren bestehen meist aus Füllungen von Stein oder keramischen Massen und werden in größeren Zeitabständen (einige Minuten bis $^1/_2$ Stunde) umgeschaltet. Für die Tieftemperaturtechnik eignen sich die von FRÄNKL vorgeschlagenen Einsätze aus Aluminiumblechstreifen von etwa 2 cm Höhe, die schräg gewellt und paarweise so aufeinandergewickelt werden, daß sich die Wellen kreuzen (Abb. 319). Die damit erzielbaren Wärmeübergangszahlen liegen zwischen 80 bis 100 kcal/m²h°C.

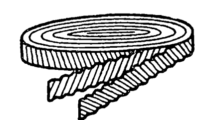


Abb. 319 Speichereinsatz in einem Tieftemperaturregenerator

Für physikalische Untersuchungen ist vorerst der Anwendungsbereich trotz aller Vorzüge dieses Wärmeaustauschers sehr beschränkt; lediglich bei der ventillosen Kaltgasmaschine (s. § 6.49) nach dem PHILIPS-Verfahren wird neuerdings ein kleiner Regenerator aus Drahtfilz benutzt, der bei den sehr kurzen Umschaltzeiten von etwa $^1/_{50}$ s Wirkungsgrade von 98% aufweist.

5.74 *Stoffwerte*

Für die Berechnung von Wärmeaustauschern sollen nachfolgend Angaben über Wärmeübergangszahlen und Druckverluste sowie die Viskosität für verschiedene Gase gemacht werden.

In Abb. 320 ist die *Wärmeübergangszahl* α für turbulent strömende *Luft* in Rohren bei 0°C abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und dem Rohrdurchmesser dargestellt. Der Einfluß der Temperatur und der Art des Gases auf die Wärmeübergangszahl ist aus Abb. 321 zu entnehmen. Der *Druckabfall* in glatten Rohren bei verschiedenen Re-Zahlen geht aus Abb. 322 hervor; die *Zähigkeit* verschiedener Gase ist in Abhängigkeit von der Temperatur für niedrige Drücke in Abb. 323 angegeben.

Die Wärmeübergangszahl für das senkrecht angeströmte Rohr, die der Berechnung von Kreuzstromwärmeaustauschern zugrunde gelegt werden muß, ist abhängig von der REYNOLDS-Zahl in Abb. 282 aufgetragen.

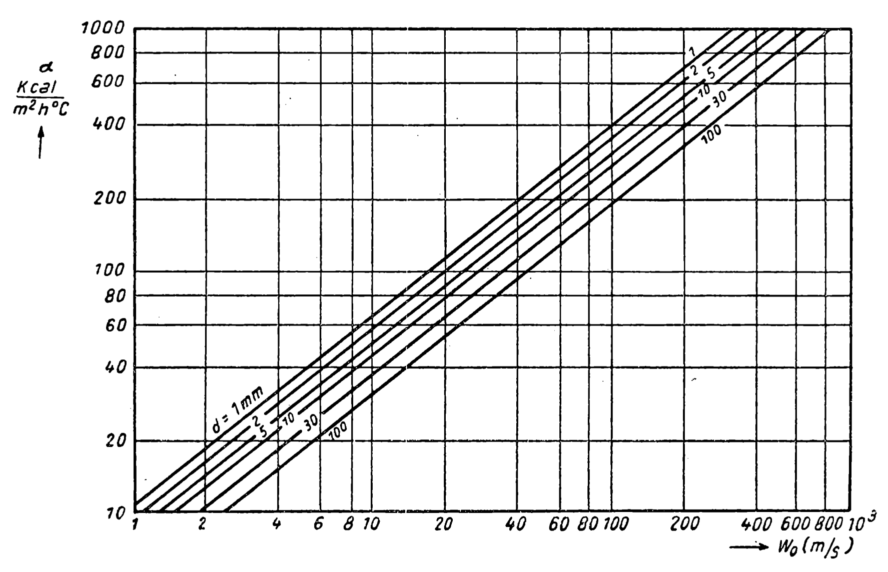


Abb. 320 Wärmeübergang von Luft in Rohren

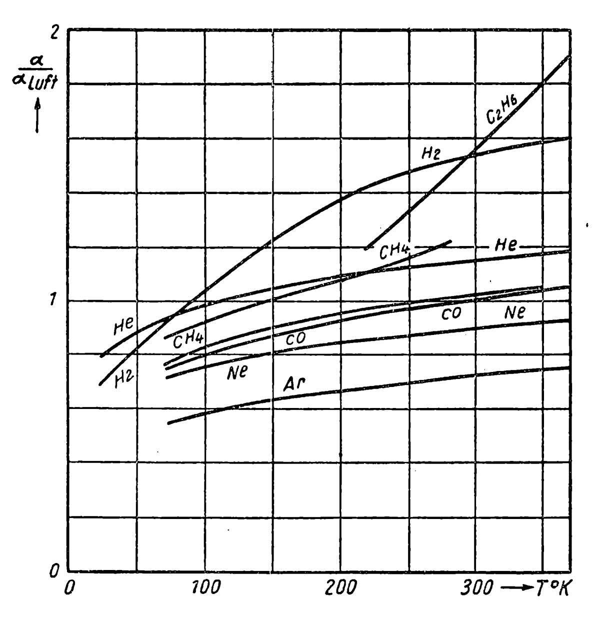


Abb. 321 Wärmeübergang von Gasen im Vergleich zu Luft

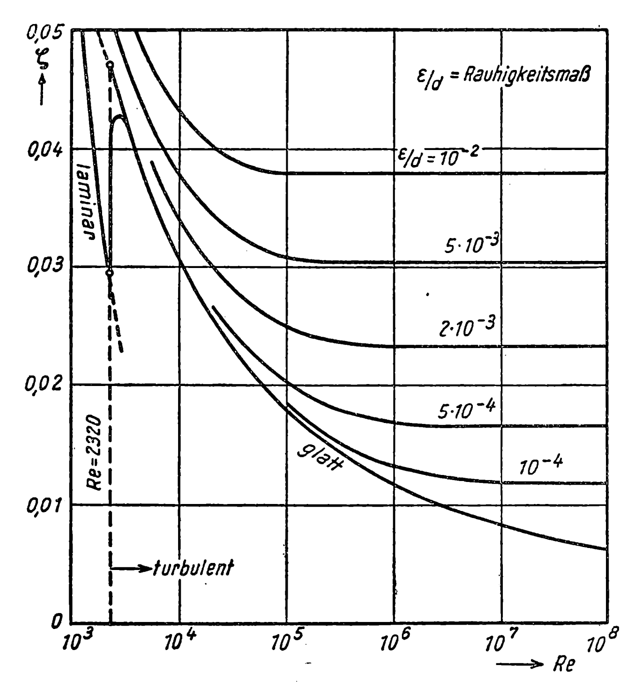


Abb. 322 Widerstandszahl für den Druckabfall in glatten Rohren

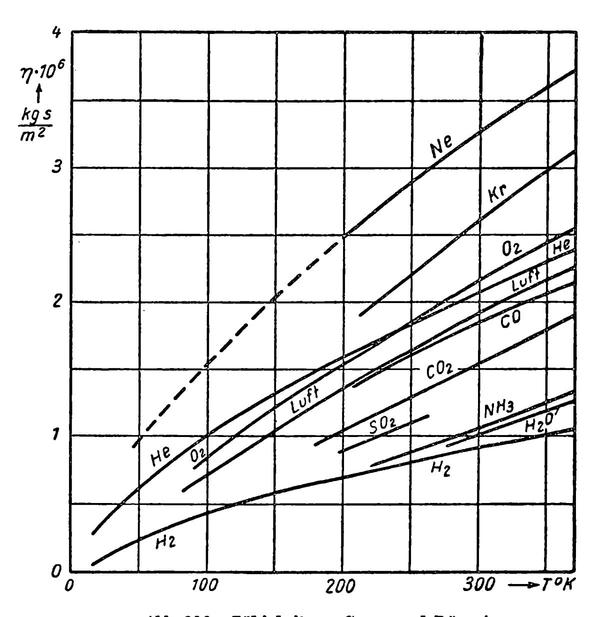


Abb. 323 Zähigkeit von Gasen und Dämpfen

Von großer Bedeutung für die Berechnung von Verflüssigungsapparaten für Luft, Wasserstoff und Helium ist ferner die Kenntnis der *Viskosität* dieser Gase bei verschiedenen Drücken und bei tiefen Temperaturen, da diese den Druckabfall in den Wärmeaustauschern bestimmt. Über *Sauerstoff* in der Nähe der Verflüssigungstemperatur liegen Messungen von ITTERBEEK und KEESOM (*458*) vor, die Viskosität von *Wasserstoff*-Dampf wurde von KEESOM und KEESOM (*523*)

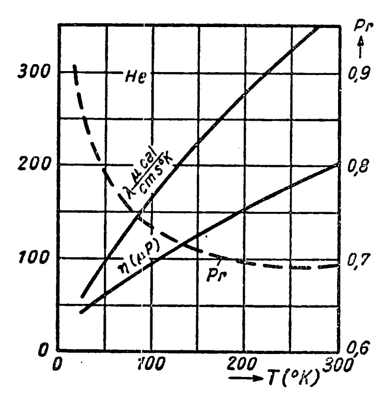


Abb. 324 Thermische Leitfähigkeit, Zähigkeit und PRANDTL-Zahl von Helium

und KEESOM und MACWOOD (*528*) gemessen. Von ITTERBEEK und KEESOM (*459*) stammen Viskositätsmessungen an *Helium* zwischen Zimmertemperatur und 1,6° K. ROBINSON (*781*) hat neuerdings die Zähigkeit von *Argon*, *Helium* und *Stickstoff* bei tiefen Temperaturen und Drücken bis zu 2000 at gemessen.

In Abb. 324 ist die thermische Leitfähigkeit λ und die Zähigkeit η von Helium abhängig von der Temperatur aufgetragen. Da die spezifische Wärme $c_p = 1{,}25$ cal/g ° K konstant ist, kann aus der Darstellung die PRANDTLsche Zahl $\mathrm{Pr} = c_p \frac{\eta}{\lambda}$ entnommen werden.

§ 6 ERZEUGUNG TIEFER TEMPERATUREN
(*14, 241, 333, 461, 581, 594, 630, 810, 862, 882*)

Die Behandlung der thermodynamischen Meßmethoden hat gezeigt, daß das Gebiet der tiefen Temperaturen eine besondere Stellung einnimmt. Das gilt sowohl für die Temperaturmessung als auch für die Erforschung der Tieftemperatureigenschaften der Materie, die für die theoretische Physik von großer Bedeutung und Tragweite geworden sind. Hinzu kommen im Bereich der sehr tiefen Temperaturen neuartige, bei Normaltemperaturen unbekannte Phänomene, wie Supraleitung und Superfluidität, deren Deutung noch zu keinem endgültigen Ergebnis gekommen ist. Die Erzeugung tiefer und tiefster Temperaturen spielt daher in der modernen Experimentierkunst eine hervorragende Rolle, wovon die umfangreiche Spezialliteratur zeugt.

Bei der nachfolgenden Beschreibung der einzelnen Erzeugungsverfahren und ihrer theoretischen Grundlagen wird von der herkömmlichen Kältetechnik ausgegangen; im Anschluß daran werden die Verflüssigungsverfahren für *Luft*, *Wasserstoff* und *Helium* besprochen, um schließlich auf die *adiabatische Entmagnetisierung* paramagnetischer Salze überzugehen, mit der die tiefsten bisher erreichten Temperaturen erzeugt werden konnten.

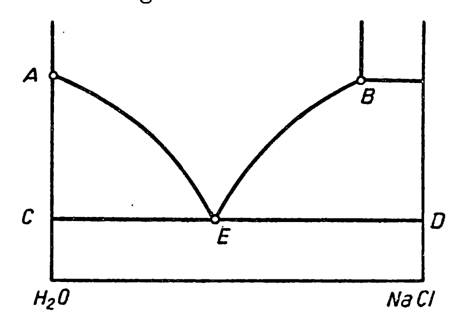


Abb. 325 Phasendiagramm einer Kochsalz-Wasser-Mischung

6.1 Kältemischungen (*14*)

Zahlreiche Salze, deren Lösungswärmen stark *negativ* sind, ergeben beim Auflösen in Wasser merkliche Temperaturerniedrigungen; wird an Stelle von Wasser Eis oder Schnee verwendet, tritt zur Lösungswärme noch die Schmelzwärme des Eises hinzu.

In Abb. 325 ist zum Verständnis der dabei auftretenden Vorgänge das Phasendiagramm von *Kochsalz* und *Wasser* dargestellt. *A* stellt den Tripelpunkt von Wasser, *B* den Phasenübergangspunkt dar, an dem das Dihydrat NaCl $\cdot$ 2 H_2O in NaCl übergeht. Der Punkt *E* ist der *eutektische Punkt*, der auch *kryo-*

hydratischer Punkt genannt wird, da das System Wasser enthält. Unterhalb der bei $-21°C$ verlaufenden *Soliduslinie CED* kann Eis und $NaCl \cdot 2\,H_2O$ gleichzeitig als Festkörper existieren. Werden diese beiden Stoffe oberhalb dieser Temperatur gemischt, so sind sie nicht im Gleichgewicht, weshalb Eis schmelzen und das Salz sich auflösen wird. Geht man von Eis, Salz, Wasser und Dampf bei 0° aus, die sich in einem thermisch isolierten Behälter befinden, so sind diese Komponenten nicht im Gleichgewicht, so daß etwas Eis schmelzen und Salz lösen wird. Da diese gesättigte Lösung für das Gleichgewicht mit Eis zu konzentriert ist, schmilzt weiterhin Eis, verdünnt die Lösung, wodurch noch mehr Salz gelöst werden wird. Dieser Vorgang setzt sich solange fort, bis die Soliduslinie *CED* und damit die Temperatur von $-21°C$ erreicht ist. Die tiefste erreichbare Temperatur hängt vom Mischungsverhältnis Salz–Eis ab und wird ein Minimum für die eutektische Mischung.

In Tabelle 91 sind einige Kältemischungen aus Eis und *einem* Salz, in Tabelle 92 aus Eis und *zwei* Salzen und in Tabelle 93 aus konzentrierter Salzsäure (36,7 Gew.-Proz.) und Natriumsulfat ($Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$) für verschiedene Mischungsverhältnisse angegeben.

Besonders tiefe Temperaturen lassen sich durch Kältemischungen aus fester Kohlensäure und Flüssigkeiten herstellen, wie aus Tabelle 94 hervorgeht.

Tabelle 91 Kältemischungen aus Eis und einem Salz

Salz	Gew.-Proz.	Formel des Hydrates	Eutekt. Temp. (°C)
Na_2SO_4	3,8	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	− 1,2
$MgSO_4$	19	$MgSO_4 \cdot 12\,H_2O$	− 3,9
$MnSO_4$	32,2	$MnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	−10,5
$NaCl$	22,4	$NaCl \cdot 2\,H_2O$	−21,2
$NaOH$	19	$NaOH \cdot 7\,H_2O$	−28
$MgCl_2$	21,6	$MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$	−33,6
$CaCl_2$	29,8	$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$	−55
$ZnCl_2$	51,0	$ZnCl_2 \cdot 4\,H_2O$	−62
KOH	31,5	$KOH \cdot 4\,H_2O$	−65

Tabelle 92 Kältemischungen aus Eis und zwei Salzen

Salz 1	Salz 2	Eis (%)	Salz 1 (%)	Salz 2 (%)	Temp. (°C)
$NaCl \cdot 2\,H_2O$	$NaNO_3$	57,7	21,8	20,5	−25,2
KCl	K_2SO_4	79,6	19,3	1,1	−10,9
K_2SO_4	KNO_3	87,5	4,5	8,0	− 3,8
NH_4Cl	NH_4NO_3	61,4	11,6	27,0	−22,1
KCl	NH_4Cl	76,0	9,3	14,7	−18,0
$NaNO_3$	KNO_3	57,9	35,9	6,2	−19,4

Tabelle 93 Kältemischungen aus $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ und konz. Salzsäure

Gew.-Proz.		Temperatur sinkt	
Na_2SO_4	HCl (36,7%)	von	bis
88,53	11,47	+20,1	−15,6
79,5	20,5	+21,2	−18,6
65,3	34,7	+21,4	−15,2
50,2	49,8	+21,6	−12,2
37,7	63,3	+21,2	− 8,1

Tabelle 94 Kältemischungen aus fester Kohlensäure und Flüssigkeiten

Gelöster Stoff	Temp. d. Gemisches (°C)
Äthyläther	−77
Methylchlorid	−82
Schweflige Säure	−82
Alkohol, abs.	−72
Äthylenchlorid	−60
Chloroform	−77

6.2 Gaskälteanlagen (*694, 736*)

6.21 *Carnot-Prozeß als Kältemaschine*

Der umkehrbare Carnot-Prozeß (§ 1.13) *1–2–3–4* (Abb. 326) besteht aus zwei Isothermen mit den Temperaturen T und T_0 und zwei Adiabaten und liefert bekanntlich als Kraftmaschine den höchsten thermischen Wirkungsgrad

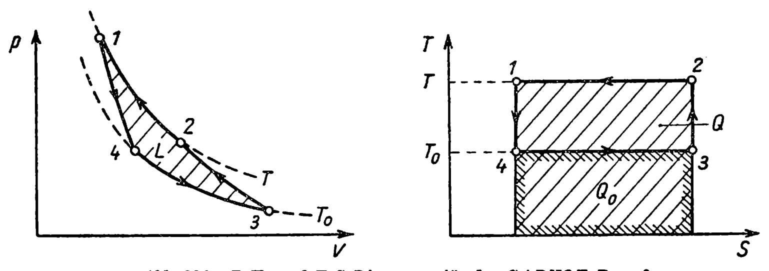


Abb. 326 P-V- und T-S-Diagramm für den CARNOT-Prozeß

$\eta_t = 1 - \frac{T_0}{T}$. Wird der Prozeß im entgegengesetzten Uhrzeigersinn durchlaufen, so wirkt er als Kältemaschine, die der Umgebung bei der tieferen Temperatur T_0 die Wärmemenge Q_0 entzieht und bei der höheren Temperatur T an einen Kühler abgibt. Aus dem T-S-Diagramm in Abb. 326 geht hervor, daß

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q}{T} = 0 \qquad (6/1)$$

für einen verlustlosen Prozeß sein muß. Dieser läßt sich technisch in der in Abb. 327 dargestellten Weise verwirklichen. Durch einen Kompressor K wird das Arbeitsmedium adiabatisch von der Temperatur T_0 auf die Temperatur T erwärmt und bei konstanter Temperatur im Gaskühler A vom Druck p_2 auf den Druck p_1 komprimiert, wobei die Kompressionsarbeit

$$L_{12} = R \cdot T \ln \frac{p_1}{p_2} = Q \tag{6/2}$$

an die Kühlflüssigkeit abgegeben wird. Nunmehr wird das Gas adiabatisch vom Druck p_1 auf p_4 in der Expansionsmaschine E entspannt und dem zweiten Wärmeaustauscher B mit der tieferen Temperatur T_0 zugeführt, wo sich sein

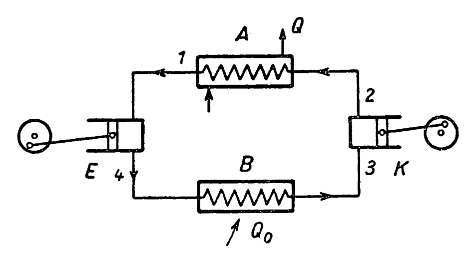


Abb. 327 CARNOT-Prozeß zur Kälteerzeugung

Druck längs einer Isothermen von p_4 auf p_3 erniedrigt. Hierzu muß dem Medium die Wärmemenge

$$Q_0 = R T_0 \ln \frac{p_4}{p_3} = L_{43} \tag{6/3}$$

von außen zugeführt werden. Da sich die längs der Adiabaten *3–2* und *1–4* zu leistende bzw. geleistete Arbeit gerade aufhebt, errechnet sich die Gesamtarbeit aus den Gleichungen (6/2) und (6/3) zu

$$L = L_{12} - L_{43} = R(T - T_0) \ln \frac{p_1}{p_2} = Q - Q_0, \tag{6/4}$$

da $\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}}$. Um demnach bei der Temperatur T_0 die Kälteleistung Q_0 zu erzielen, muß die mechanische Leistung L aufgebracht werden, die sich aus der Kompressorleistung und der in der Expansionsmaschine geleisteten Arbeit zusammensetzt. Im Kühler A wird die Summe aus Gesamtleistung und Kälteleistung durch das Kühlmedium abgeführt. An die Stelle des thermischen Wirkungsgrades tritt bei einer Kältemaschine die *Leistungsziffer*

$$\varepsilon_k = \frac{Q_0}{L} = \frac{T_0}{T - T_0} = \frac{1}{\left(\frac{T}{T_0}\right) - 1}, \tag{6/5}$$

und als Kennzahl für die Maschinenabmessungen die *volumetrische Kälteleistung*

$$q_0 = \frac{Q_0}{V_3 - V_1} \quad (\text{kcal/m}^3). \tag{6/6}$$

Für diese Größe findet man

$$q_0 = p_3 \frac{10^4 A\left(\frac{p_1}{p_3}\right)\left[\ln\left(\frac{p_1}{p_3}\right) - \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\ln\frac{T}{T_0}\right]}{\frac{p_1}{p_3} - \frac{T}{T_0}}, \tag{6/7}$$

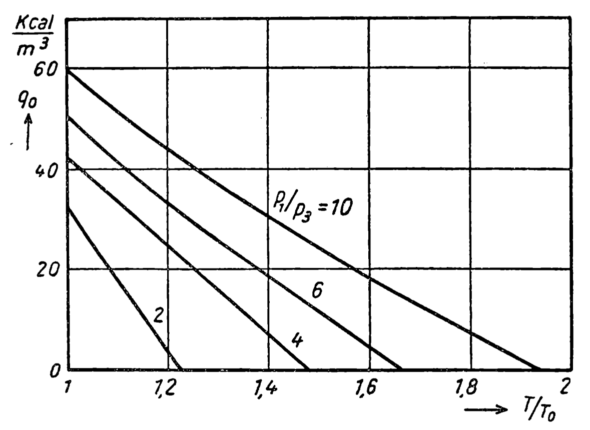


Abb. 328 Volumetrische Kälteleistung q_0 für den CARNOT-Prozeß

wobei $A = \frac{1}{427}$ kcal/mkg das mechanische Wärmeäquivalent ist. In Abb. 328 sind die Werte von q_0 (kcal/m³) für $p_3 = 1$ at für zweiatomige ideale Gase ($\varkappa = 1{,}4$) und verschiedene Temperatur- und Druckverhältnisse aufgetragen.

Die volumetrische Kälteleistung nimmt also mit wachsendem Temperaturverhältnis rasch ab, und zwar um so mehr, je niedriger das Druckverhältnis $\frac{p_1}{p_3}$ ist. Tiefe Temperaturen lassen sich daher nur mit großem Druckverhältnis erreichen.

6.22 *Ackeret-Keller-Prozeß* (3)

Der von Ackeret und Keller zuerst verwirklichte Kreisprozeß eignet sich grundsätzlich auch zur Herstellung tiefer Temperaturen. Er besteht (Abb. 329) aus zwei Isothermen der Temperaturen T bzw. T_0 und zwei Isobaren p und p_0. Da für das ideale Gas als Arbeitsmedium im T-S-Diagramm die Isobaren durch Parallelverschiebung auseinander hervorgehen, besitzt dieser Kreisprozeß den Wirkungsgrad des idealen Carnot-Prozesses. Ausgehend vom Zu-

stand *2* wird das Gas bei der Temperatur T im Kompressor K (Abb. 330) isotherm komprimiert und durchfließt beim Druck $p_1 = p$ den Gegenstromwärmeaustauscher G (s. § 5.72), wobei es sich auf die Temperatur T_0 abkühlt. In der Expansionsmaschine E expandiert es zwischen *4* und *1* unter Arbeitsleistung,

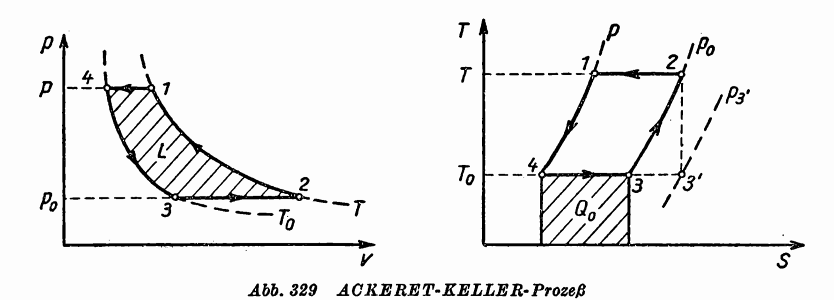


Abb. 329 ACKERET-KELLER-Prozeß

wobei der Umgebung (der Kühlsole) die Wärmemenge Q_0 entzogen werden muß, um die konstante Temperatur T_0 aufrechtzuerhalten. Schließlich strömt das Gas mit dem niedrigeren Druck p_0 durch das Außenrohr von G zurück und erwärmt sich wieder auf die Ausgangstemperatur T. Bezüglich der Leistungsbilanz

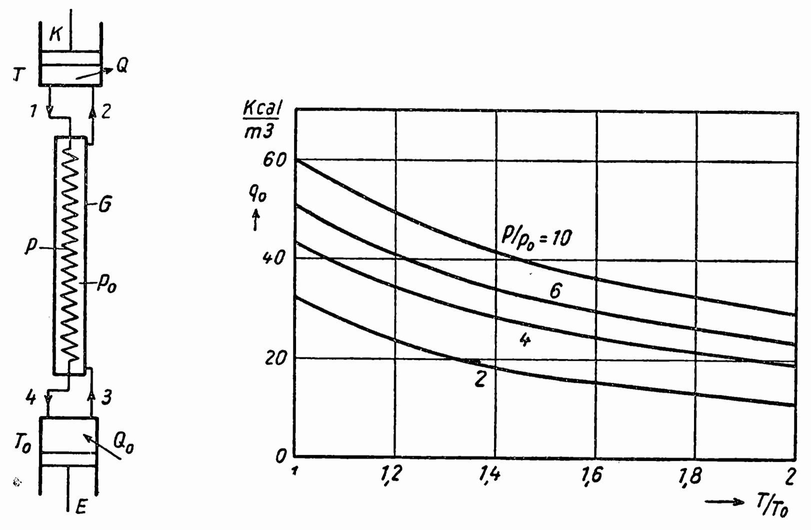


Abb. 330 ACKERET-KELLER-Kältemaschine

Abb. 331 Volumetrische Kälteleistung q_0 des ACKERET-KELLER-Prozesses

gelten auch in diesem Fall die Gleichungen (6/1) und (6/4); hinsichtlich des erforderlichen Maschinenvolumens ergeben sich jedoch gegenüber dem CARNOT-Prozeß große Vorteile, die bereits aus dem T-S-Diagramm der Abb. 329 zu erkennen sind. Da die beiden Adiabaten des CARNOT-Prozesses durch Isobaren

ersetzt werden, wird das Druckverhältnis $\frac{p_1}{p_3}$ wesentlich kleiner und damit auch die volumetrische Kälteleistung

$$q_0 = \frac{Q_0}{v_2 - v_4} \tag{6/8}$$

größer. Im Vergleich mit Gleichung (6/7) findet man für den ACKERET-KELLER-Prozeß die Beziehung

$$q_0 = \frac{10^4 A \left(\frac{p}{p_0}\right) \ln \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(\frac{T \cdot p}{T_0 \cdot p_0}\right) - 1} \quad (\mathrm{kcal/m^3}). \tag{6/9}$$

In Abb. 331 sind nach Gleichung (6/9) für verschiedene Temperatur- und Druckverhältnisse die q_0-Werte eingetragen, woraus hervorgeht, daß dieser Prozeß

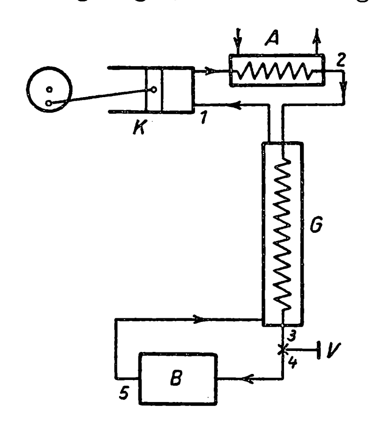


Abb. 332 Kältekammer nach GLASER

dem CARNOT-Prozeß überlegen ist und auch bei großen Temperaturverhältnissen große Kälteleistungen aufzunehmen vermag. Infolge des geringeren Druckverhältnisses $\frac{p}{p_0}$ wird auch der in der Expansionsmaschine rückgewonnene Anteil an Gesamtarbeitsaufwand gegenüber dem CARNOT-Prozeß geringer.

6.23 *Kälteerzeugung durch Drosselung*

Verzichtet man auf die von der Expansionsmaschine im ACKERET-KELLER-Prozeß geleistete Arbeit, indem man diese durch eine nicht reversibel ablaufende Zustandsänderung – eine Drosselung des Hochdruckgases – ersetzt, so ergeben sich außer einer etwas geringeren Leistungsziffer erhebliche betriebliche Vorteile. GLASER (*318*) hat auf Grund dieser Überlegungen eine Kältekammer konstruiert, die in ihrer Wirkungsweise in Abb. 332 dargestellt ist. Die als Arbeitsmedium benutzte Luft wird durch den Kompressor K verdichtet und

verläßt den Vorkühler A mit etwa 10°C. Im Gegenstromwärmeaustauscher G wird sie weiter abgekühlt und im Ventil V auf Normaldruck entspannt, wobei infolge des JOULE-THOMSON-Effektes (s. § 4.63) eine merkliche Temperaturerniedrigung stattfindet. Die entspannte Luft wird durch das zu kühlende Gefäß B geleitet und strömt durch den Niederdruckteil von G in den Kompressor zurück. In Abb. 333a ist das T-S-Diagramm für diesen Kreisprozeß dargestellt;

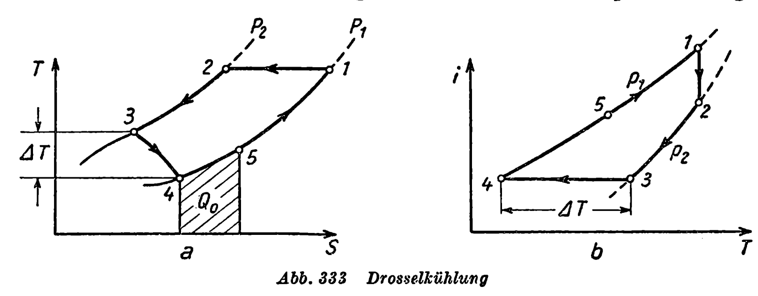


Abb. 333 Drosselkühlung

aus dem I-T-Diagramm der Abb. 333b läßt sich die erzielte Kälteleistung bequem ablesen. Der Einfachheit halber werden dabei isotherme Verdichtung zwischen *1* und *2* und vollkommener Wärmeaustausch im Gegenströmer angenommen. Da bei der Drosselung die Enthalpie konstant bleibt, liegen die Zustandspunkte *3–4* auf einer Linie I = const. Nach der Drosselung erwärmt sich

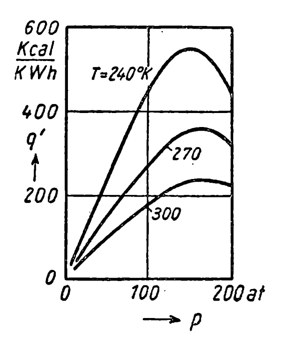


Abb. 334 Spezifische Kälteleistung bei der Drosselkühlung

die Luft im Kühlgefäß B (*4–5*) und erreicht nach Verlassen des Gegenströmers (*5–1*) wieder die Ausgangstemperatur.

Die erzeugte Kälteleistung ergibt sich aus dem Enthalpieunterschied

$$Q_B = i_5 - i_4 \tag{6/10}$$

der Luft vor und hinter dem Kühlgefäß; für die Energiebilanz des Gegenströmers muß andrerseits gelten:

$$i_2 - i_3 = i_1 - i_5, \tag{6/11}$$

woraus mit $i_3 = i_4$ aus Gleichung (6/10) folgt:

$$Q_B = i_1 - i_2. \tag{6/12}$$

Die je kg Luft erzielbare Kälteleistung entspricht demnach dem Enthalpieunterschied der entspannten und verdichteten Luft am warmen Ende des Gegenströmers und ist unabhängig von der Temperatur T_3 der Luft vor der Drosselstelle. Infolge der Irreversibilität des Drosselvorganges ist der Leistungsaufwand bei diesem Verfahren größer als der des ACKERET-KELLER-Prozesses.

Berechnet man für verschiedene Druckverhältnisse $\frac{p_2}{p_1}$ und Kühltemperaturen die Kälteleistung pro kWh, so ergibt sich der in Abb. 334 dargestellte Verlauf. Mit diesem Verfahren und Luft als Medium ließen sich Temperaturen von -120°C und tiefer in der Kühlkammer erzielen. Grundsätzlich läßt sich diese Methode auch für wesentlich tiefere Temperaturen verwenden, wenn als Arbeitsstoff Wasserstoff und zur Vorkühlung flüssige Luft benutzt werden.

6.24 *PHILIPS-Prozeß*

Der beim PHILIPS-Verfahren angewandte STIRLING-Prozeß besteht, wie in Abb. 335 angedeutet ist, aus zwei Isothermen T_c und T_e, die durch zwei Isochore v_2 und v_1 geschlossen werden. Das schematische T-S-Diagramm dieses

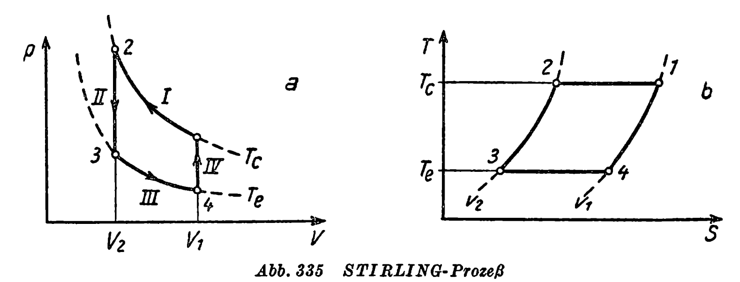


Abb. 335 STIRLING-Prozeß

Kreisprozesses in Abb. 335b läßt erkennen, daß die Leistungsziffer

$$\varepsilon_k = \frac{T_e}{T_c - T_e} \tag{6/13}$$

der des CARNOT-Prozesses entspricht. Um diesen reversiblen Prozeß zu verwirklichen, ist ein Arbeitszylinder Z (Abb. 336) mit zwei Kolben C und E ausgerüstet, deren Arbeitsphasen um etwa 90° gegeneinander verschoben sind. Kompressions- und Expansionsteil sind durch den Regenerator R (vgl. § 5.73) getrennt, der als verlustlos angenommen wird. Durch die geeignet im Arbeitsraum angebrachten Kühler K_c und K_e, deren Totraum ebenfalls gegen die von den Kolben verdrängten Volumina vernachlässigt werden soll, werden konstante Temperaturen T_c und T_e aufrechterhalten. In der Phase I wird das Arbeitsgas bei der Temperatur T_c vom Volumen V_1 auf das Volumen V_2 komprimiert, wobei im Kühler K_c die Kompressionswärme

$$Q_c = m\,R\,T_c \ln \frac{V_1}{V_2} \tag{6/14}$$

abgeführt werden muß, wenn der Vorgang isotherm erfolgen soll. In der Phase *II* wird das Gas bei konstantem Volumen (V_2) durch den Regenerator geschoben, wobei es sich auf die Temperatur T_e abkühlt und sich der Druck auf den Wert p_3 verringert. In der Phase *III* läßt man das Gas auf V_1 isothermisch expandieren, wozu dem Gas die Expansionswärme

$$Q_e = m R T_e \ln \frac{V_1}{V_2} \tag{6/15}$$

zuzuführen ist, welche die *Kälteleistung* des Prozesses darstellt. Schließlich wird während der Phase *IV* das Gas bei konstantem Volumen V_1 wieder in den

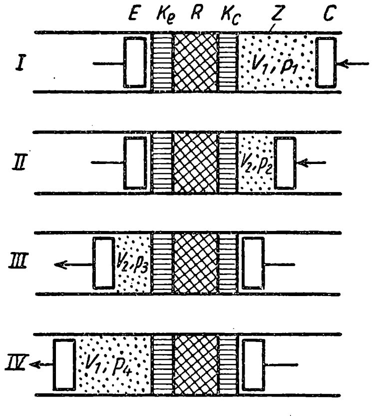


Abb. 336 Stilisierter STIRLING-Prozeß

rechten Zylinderteil geschoben, wobei es auf die Temperatur T_c erwärmt wird. Im Regenerator R stellt sich demnach ein Temperaturabfall $T_c - T_e$ ein; die vom Kompressionsraum auf diesen übergehende Wärmemenge wird vorübergehend gespeichert, bis sie in der Phase *IV* wieder auf das Gas übertragen wird. Der Arbeitsaufwand in einer Periode beträgt demnach

$$L = m R \, (T_c - T_e) \ln \frac{V_1}{V_2}, \tag{6/16}$$

wenn m die in Grammolekülen ausgedrückte Gasmenge und R die Gaskonstante bedeuten.

Die technische Auswertung dieses Kreisprozesses gelang in schwieriger Arbeit der Fa. Philips (Eindhoven) und führte zu einer leistungsfähigen Luftverflüssigungsanlage, über die ausführlicher in § 6.46 gesprochen wird. Besondere Bedeutung kommt der sorgfältigen Konstruktion des Regenerators zu, dessen Wirkungsgrad maßgeblich die zu erreichende tiefste Temperatur bestimmt.

6.25 *Kälteerzeugung mit Wirbelrohr*

Im Jahre 1933 hat RANQUE (*764*) eine sehr interessante Anordnung beschrieben, welche die Expansion eines Gases im Zentrifugalfeld einer Wirbelströmung ausnutzt und eine Temperaturerniedrigung ergibt. Durch eine tangentiale Düse tritt Druckluft in ein zylindrisches Rohr von 12 mm Durchmesser ein, das beiderseits offen ist. Durch die Wirbelströmung im Rohr entsteht an der Rohrwand ein Überdruckgebiet, in Achsennähe Unterdruck. Durch Einbau einer Ringblende wird eine Teilung des austretenden Luftstroms bewirkt, wobei durch die Blende die abgekühlte Axialströmung, durch das weite Rohrende der erwärmte Luftstrom entweichen kann. Mit Druckluft von 6 at und 20°C Eintrittstemperatur wird eine maximale Temperaturdifferenz von 70° erreicht. Als tiefste Temperatur wurde bei optimalen Bedingungen —12°C beobachtet.

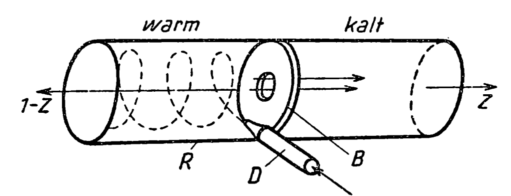


Abb. 337 Wirbelrohr nach HILSCH

HILSCH (*413*) hat diese Versuche wesentlich erweitert und die günstigste Anordnung von Düse und Blende experimentell untersucht. In Abb. 337 ist die Konstruktion des Wirbelrohres dargestellt. Dieses besteht aus einem Neusilberrohr R von 9,2 mm Innendurchmesser, an das die Druckluftdüse D von 1,1 mm Durchmesser tangential angesetzt ist. Neben der Ausflußöffnung der Düse ist eine Ringblende B angeordnet, deren Durchflußöffnung zwischen 1,4 und 2,4 mm variiert wurde. Durch Einbau einer Luftdrossel im linken Rohr in großer Entfernung von der Düse kann das Verhältnis z von austretender Kaltluftmenge zu Gesamtmenge beliebig geregelt werden. Durch diese Drosselung läßt sich ein um so größerer Wert von z erzwingen, je größer der Innendruck im linken Rohrstück ist. Die nach rechts entweichende Luft entstammt dem achsennahen Gebiet der Wirbelströmung im linken Rohrteil. Sie ist im Zentrifugalfeld von einem höheren Druck auf den niedrigeren p_i in Achsennähe entspannt worden und hat während dieser Expansion einen erheblichen Teil ihrer kinetischen Energie durch innere Gasreibung an die nach links entweichende Strömung abgegeben. Es tritt somit eine Enthalpieabnahme des kalten Luftanteils z und eine Enthalpiezunahme des Warmluftanteils (*1–z*) auf, wenn kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. In Abb. 338 ist für den Blendendurchmesser 1,8 mm die Temperatur an beiden Rohrenden bei verschiedenen Betriebsdrücken abhängig vom Kaltluftanteil z angegeben. Bei 10 at Luftdruck und $z = 0{,}2$ ergibt sich gegenüber der Ausgangstemperatur eine Abkühlung um etwa 55°C, während der Warmluftanteil um etwa 14° erwärmt wird.

Die überschlägige Berechnung des Nutzeffektes im Vergleich zur Entspannung durch eine kleine Turbine wird für große Druckverhältnisse relativ günstig und beträgt maximal 20%.

Nach den bisherigen Versuchen scheint der gegenüber üblichen Kältemaschinen geringe Wirkungsgrad nicht für eine praktische Kälteerzeugung zu sprechen. Im Gebiet der Gasverflüssigung (vgl. § 6.4), wo tiefe Ausgangstemperaturen und hohe Druckverhältnisse benutzt werden, wird das Wirbelrohr dem normalen Drosseleffekt überlegen sein.

Weitere experimentelle Untersuchungen wurden von SCHMIDT (*832*) und an großen Rohren von BOCKSTAHLER und PLUMB (*88*) bekanntgegeben. Theoretische Betrachtungen von DEEMTER (*206*) konnten die Ergebnisse von HILSCH quantitativ erklären.

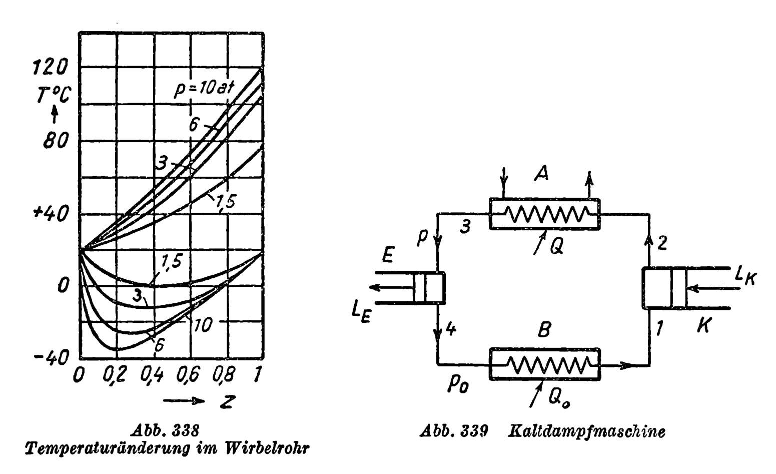


Abb. 338 Temperaturänderung im Wirbelrohr

Abb. 339 Kaltdampfmaschine

6.3 Kaltdampfmaschinen (*736, 737*)

6.31 *CARNOT-Prozeß im heterogenen Flüssigkeitsgebiet*

Die für mäßig tiefe Temperaturen bevorzugt benutzten Verfahren bestehen wie die Kaltluftmaschine (§ 6.2) aus Kompressor, Expansionsmaschine und Wärmeaustauscher, mit dem Unterschied, daß ein Arbeitsmedium benutzt wird, bei dem der Kreisprozeß ins Sättigungsgebiet fällt (s. § 4.5). Auf diese Weise gelingt es, einen Gleichdruckprozeß durchzuführen, bei dem die Zustandsänderungen bei p = const zugleich Isothermen sind. In Abb. 339 ist der Kreislauf in einer Kaltdampfmaschine dargestellt, das zugehörige T-S-Diagramm ist in Abb. 340 wiedergegeben. Im Kompressor K wird das Flüssigkeits-Dampfgemisch *1* vom Druck p_0 angesaugt und auf den Druck p (Zustand *2*) verdichtet. Im *Kondensator* (oder Verflüssiger) A, der mit Kühlwasser beschickt ist, wird bei der Temperatur T der Dampf beim Sättigungsdruck p verflüssigt (Zustand *3*). Die Flüssigkeit *3* wird in der Expansionsmaschine E auf den Druck p_0 unter Leistung äußerer Arbeit entspannt, wobei die Temperatur auf T_0 sinkt und ein Teil der Flüssigkeit verdampft. Aus dem *Verdampfer* B wird vom Kompressor Dampf abgesaugt, was eine Verdampfung der Flüssigkeit zur Folge hat. Die dazu benötigte Wärmemenge Q_0 wird der Umgebung entnommen und stellt die eigentliche Kälteleistung dar.

Um den Arbeitsaufwand dieses Verfahrens übersehen zu können, ist in Abb. 341 der Prozeß in einem p-V-Diagramm aufgetragen. Die Gesamtarbeit L setzt sich aus der Kompressionsarbeit $L_k = Fl$ (*1–2–b–a*) und der zurückgewonnenen Expansionsarbeit $-L_e$ zusammen, deren Fläche *b–a–4–3* im Vergleich zu L_k sehr klein ist. Im Gegensatz zur Kaltgasmaschine wird die Gesamtarbeit $L = L_k - L_e$ nicht aus der Differenz von zwei großen Arbeitsbeträgen bestimmt, was praktisch von großem Vorteil ist. Die *Leistungsziffer* hängt nur von den Temperaturen T und T_0 ab und beträgt wie bei der Kaltgasmaschine

$$\varepsilon_k = \frac{T_0}{T - T_0} .$$

Da das spezifische Volumen des Dampfes bei den gewöhnlich verwendeten Verdampferdrücken von etwa 1 at von derselben Größenordnung wie das der

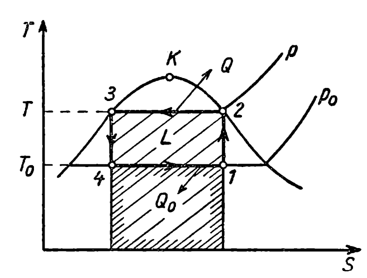


Abb. 340 T-S-Diagramm der Kaltdampfmaschine

Abb. 341 P-V-Diagramm der Kaltdampfmaschine

Luft bei der Kaltluftmaschine ist, wird wegen der großen Verdampfungswärme des Arbeitsstoffes jedoch die spezifische Kälteleistung viel größer als bei der Gaskältemaschine. Bei gleicher Kälteleistung wird der Zylinderinhalt des Kältekompressors viel kleiner als der einer Kaltgasanlage sein können.

6.32 *Dampfkältemaschine*

Da die bei der adiabatischen Expansion erzeugte Arbeit L_e gegen die Kompressorarbeit vollkommen zurücktritt, wie aus Abb. 341 hervorgeht, verzichtet man auf die Expansionsmaschine ganz und ersetzt diese durch ein Regelventil V (Abb. 342). Durch diese Maßnahme verringert sich die Kälteleistung Q_0 nur unwesentlich, da die von Punkt *3* ausgehende Isenthalpe steil verläuft. Andrerseits muß dem Kondensator A dieselbe Wärmemenge $Q = i_2 - i_3$ wie früher entzogen werden.

Die *Kälteleistung* läßt sich gegenüber dem Betrieb nach Abb. 340 wesentlich vergrößern, wenn der Dampf vom Kompressor K nicht feucht, sondern *trocken*, d. h. vom Zustand *1'* angesaugt wird. Zu diesem Zweck wird über dem Verdampfer B der Flüssigkeitsabscheider F angebracht, in dem die aus dem Verdampfer mitgerissenen Flüssigkeitstropfen abgefangen werden. Wie aus dem T-S-Diagramm der Abb. 343 hervorgeht, in dem der Betrieb mit trockenem

Ansaugen und Regelventil schematisch dargestellt ist, gelangt man beim Ansaugen vom Zustand *1'* während der Kompression in das überhitzte Gebiet (Zustand *2'*). Der Erhöhung der Kälteleistung $Q_0 = i_{1'} - i_5$ steht allerdings ein vergrößerter Arbeitsaufwand gegenüber, der durch die Fläche *a–5–1'–2'–2–3–b* in Abb. 343 dargestellt wird. Diese Arbeitsweise bringt in den meisten Fällen einen wesentlichen Gewinn an Kälteleistung; in der Nähe des kritischen Punktes *K* ist das die einzige Möglichkeit, eine Kälteleistung trotz Drosselverlustes zu erhalten. Die Überschreitung der Kühlwassertemperatur *T* durch Kompression im überhitzten Gebiet ist nicht erheblich, da die Isobaren in der Nähe des kritischen Punktes fast waagrecht verlaufen; durch zweistufige Kompression kann der dadurch entstandene Verlust verringert werden.

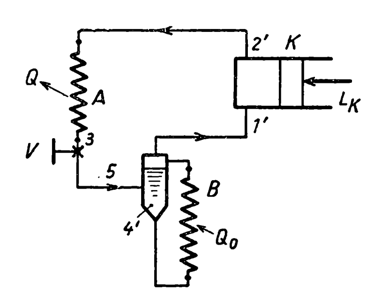


Abb. 342 Kaltdampfanlage mit Regelventil

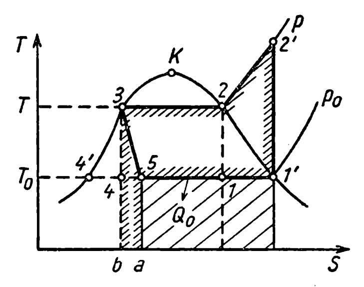


Abb. 343 T-S-Diagramm für trockenes Ansaugen

Die Berechnung der Kälteleistung und des Arbeitsaufwandes geschieht unter Zuhilfenahme der Dampftafeln für Kältemittel, in denen bei verschiedenen Sättigungstemperaturen bzw. Drücken für die linke (Index ″) und rechte (Index ′) Grenzkurve die zugehörigen Werte von spezifischem Volumen (v'', v'), der Entropie (s'', s'), der Enthalpie (i'', i') und der Verdampfungswärme r pro kg des Kältemittels zusammengestellt sind. Die *Kompressorarbeit* je kg Kältemittel ergibt sich allgemein aus

$$L_k = i_{2'} - i_{1'},$$

wobei sich $i_{2'}$ auf den Druck p_0 bezieht. Wird trocken gesättigter Dampf vom spezifischen Volumen v_0' angesaugt, kann die Arbeit auch aus der Beziehung

$$L_k = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} p_0 v_0' \left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} - 1\right] \tag{6/17}$$

berechnet werden, wobei $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ aus der Dampftafel zu entnehmen ist.

Die *Kälteleistung* je kg Kältemittel findet man aus

$$Q_0 = i_{1'} - i_5 = i_{1'} - i_3, \tag{6/18}$$

da $i_5 = i_3$. Da die Kühlwassertemperatur T und damit auch p gegeben ist, findet man den Wert i_3 als i'' (T, p) und $i_{1'}$ als i' (T_0, p_0) aus der Dampftafel. Die

Kondensationswärme, die durch das Kühlwasser abgeführt werden muß, ergibt sich aus

$$Q = \dot{i}_{2'} - \dot{i}_3 , \qquad (6/19)$$

wobei $i_{2'} = i_{1'} + L_k$.

Für physikalische Untersuchungen werden Dampfkältemaschinen zur Erzeugung mäßig tiefer Temperaturen bis etwa $-50°$C herangezogen, wie etwa zu Materialprüfungen, Viskositätsmessungen und vor allem als Vorkühlaggregate in Gasverflüssigungsanlagen. Mit relativ kleinen Maschinen sind bereits große Kälteleistungen erzielbar. Als Kompressoren kommen Kolben- oder Rollkolbenmaschinen in Betracht, wie sie in Haushalts- und Gewerbekühlschränken verwendet werden. Die erforderliche Maschinengröße findet man aus der gewünschten Kälteleistung nach Gleichung (6/18) und der daraus berechenbaren Kältemittelmenge.

6.33 *Kaskaden-Verfahren* (*510*)

Aus den Betrachtungen über die Wirkungsweise der Kaltdampfmaschine geht hervor, daß ihr Arbeitsbereich zwischen der kritischen Temperatur des Kältemittels und dem Siedepunkt bei Normaldruck oder mäßig erniedrigtem Druck liegt. Hält man aus technischen Gründen als Kondensationstemperatur etwa 10°C fest, so ist für das Beispiel des Ammoniaks als Kältemedium hierzu bei einer Verdampfertemperatur von $-70°$C ein Ansaugdruck im Kompressor von 0,111 at bei einem Kondensationsdruck von 6,3 at, d. h. ein Kompressionsverhältnis von 1 : 60, erforderlich. Selbst mit einer zweistufigen Anlage sind aus diesem Grunde auch mit anderen Kältemitteln (s. Tabelle 70) kaum tiefere Temperaturen erreichbar.

Es besteht jedoch die Möglichkeit, mehrere Kaltdampfanlagen als *Kaskade* in der Weise hintereinanderzuschalten, daß der Verdampfer der ersten Maschine zur Kondensation des Kältemittels einer zweiten Maschine dient usw. In Abb. 344 ist eine dreistufige Kaskade dargestellt, die aus den Kompressoren K_1, K_2 und K_3 besteht und deren Verdampfer B_2, B_3 mit den Kondensatoren A_1, A_2 der vorhergehenden Stufen in Wärmeaustausch stehen. Durch Wahl geeigneter Arbeitsmedien läßt sich auf diese Weise am Verdampfer B_1 der letzten Stufe z. B. eine zur Verflüssigung von *Luft* durch Kondensation geeignete Temperatur erzielen.

Nimmt man zur Berechnung der Leistungsziffer an, daß die Wärmeübertragung zwischen den einzelnen Kreisläufen verlustfrei vonstatten geht und ferner die Drosselverluste vernachlässigbar sind, so berechnet sich der Arbeitsaufwand aus

$$L = L_1 + L_2 + L_3 = Q_1\left(\frac{T_1}{T_0} - 1\right) + Q_2\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) + Q_3\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right), \qquad (6/20)$$

wobei Q_1 und Q_2 die in den Kondensatoren der 2. und 3. Stufe übertragenen und Q_3 die an das Kühlwasser abgegebenen Wärmemengen bedeuten. Nimmt man in den einzelnen Stufen verlustlose CARNOT-Prozesse an, so gilt

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{Q_3}{Q_2}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}, \quad \frac{T_1}{T_0} = \frac{Q_1}{Q_0}, \qquad (6/21)$$

wobei Q_0 die in der letzten Stufe verfügbare Kälteleistung bei der Temperatur T_0 ist. Setzt man Gleichung (6/21) in Gleichung (6/20) ein, so findet man für die Leistungsziffer einer verlustfrei arbeitenden dreistufigen Kaskade den Ausdruck

$$\varepsilon_k = \frac{Q_0}{L} = \frac{T_0}{T_3\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right) + T_2\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) + T_1\left(\frac{T_1}{T_0} - 1\right)}. \qquad (6/22)$$

Die praktische Leistungsziffer verringert sich gegenüber dem Wert aus Gleichung (6/22) beträchtlich, da beim Wärmeaustausch zwischen den einzelnen

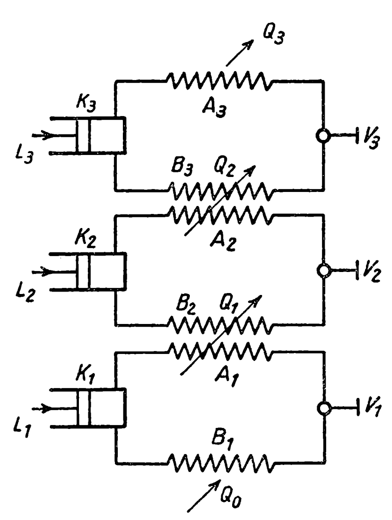


Abb. 344 Dreistufige Kaskade

Stufen Temperaturdifferenzen auftreten und ferner infolge der Drosselverluste die jeweils erzeugte Kälteleistung geringer als die nach Gleichung (6/21) berechnete ist. Bezeichnet man mit η_1, η_2 und η_3 das Verhältnis der wirklichen zur verlustfreien Verdampferleistung in den einzelnen Stufen, d. h.

$$Q_0 = \frac{Q_1 \eta_1 T_0}{T_1}, \quad Q_1 = \frac{Q_2 \eta_2 T_1}{T_2}, \quad Q_2 = \frac{Q_3 \eta_3 T_2}{T_3}, \qquad (6/21\,a)$$

so ergibt sich an Stelle von Gleichung (6/22) mit Berücksichtigung der Drosselverluste die „praktische" Leistungsziffer

$$\varepsilon_{kp} = \frac{Q_0}{L_p} = \frac{T_0}{\frac{T_1}{\eta_1}\left(\frac{T_1}{T_0} - 1\right) + \frac{T_2}{\eta_2}\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) + \frac{T_3}{\eta_3}\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)} < \varepsilon_k. \qquad (6/22\,a)$$

Nimmt man in roher Näherung ferner an, daß die Temperaturverhältnisse $\frac{T_1}{T_0} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} = \tau$ und auch die relativen Verluste $1 - \eta$ für Stufen dieselben sind, so berechnet sich die Leistungsziffer einer n-stufigen Kaskade zu

$$\varepsilon_{kp} = \frac{Q_0}{L_p} = \frac{1}{(\tau - 1)\left[\frac{\tau}{\eta} + \left(\frac{\tau}{\eta}\right)^2 + \cdots \left(\frac{\tau}{\eta}\right)^n\right]}. \tag{6/22b}$$

Von KAMERLINGH ONNES wurde eine dreistufige Kaskade zur Herstellung von *flüssiger Luft* in Leiden aufgestellt, die mit *Chlormethyl*, *Äthylen* und *Sauerstoff* als Kältemitteln in den einzelnen Stufen arbeitete. Die Temperaturen in den Kreisläufen betrugen: $T_3 = 20°C$, $T_2 = -90°C$, $T_1 = -145°C$. Als vierte Stufe wurde der Anlage ein Luftkondensator zugefügt, in dem die von Wasserdampf und Kohlensäure befreite Luft bei 15 at kondensiert wurde. Der tatsächliche Arbeitsaufwand, der sich aus dem Leistungsbedarf aller Kompressoren zusammensetzt, betrug nur 1,2 kWh/l flüssige Luft.

KEESOM (*510*) hat den Arbeitsaufwand einer vierstufigen Kaskade berechnet, deren Kältemittel *Ammoniak*, *Äthylen*, *Methan* und *Stickstoff* im Kondensator bis 102, 19,0, 24,7 und 18,6 at komprimiert wurden. Die in den Verdampfern herrschenden Temperaturen betragen bei Atmosphärendruck —34°, —104°, —161° und —195,8°C. Diese Anordnung erfordert pro Liter flüssiger Luft sogar nur einen Arbeitsaufwand von 0,54 kWh.

Im Vergleich zu dem in § 6.4 besprochenen Verfahren ist für das Kaskadenverfahren trotz des wesentlich größeren apparativen Aufwands der Leistungsaufwand von allen bekannten Luftverflüssigungsmethoden am kleinsten.

6.34 *Dampftafeln für Kältemittel*

Zur Berechnung der Kälteleistung einer Dampfkältemaschine nach § 6.32 werden Dampftafeln benutzt, aus denen, abhängig von der Temperatur und dem zugehörigen Sättigungsdruck, die spezifischen Zustandsgrößen für den gesättigt flüssigen und dampfförmigen Zustand zu entnehmen sind. Eine Übersicht über die verschiedenen Kältemittel wurde bereits in Tabelle 70 gegeben.

In den Tabellen 95, 96, 97 und 98 sind die Stoffwerte für *Schwefeldioxyd*

Tabelle 95 Dampftafel für Schwefeldioxyd; $c_{p0} = 0,145$ kcal/kg °C, $\varkappa = 1,27$

t °C	p kg/cm²	v' dm³/kg	v''	i' kcal/kg	i''	r	s' kcal/kg °K	s''	$\frac{r}{T}$
-50	0,121	2429	0,642	184,4	85,3	99,1	1,384	0,939	0,444
-40	0,222	1378	0,652	185,8	88,0	97,8	1,372	0,953	0,419
-30	0,388	819	0,663	187,2	91,0	96,2	1,361	0,965	0,395
-20	0,648	507	0,674	188,4	93,9	94,5	1,360	0,977	0,373
-10	1,034	328	0,686	189,5	96,9	92,6	1,340	0,988	1,352
0	1,585	220	0,697	190,6	100,0	90,6	1,332	1,000	0,332
10	2,341	154	1,710	191,6	103,2	88,4	1,324	1,012	0,312
20	3,349	108	0,723	192,5	106,5	86,0	1,317	1,024	0,293
30	4,656	79	0,738	193,3	109,8	83,5	1,311	1,036	1,275

(SO_2), *Methylchlorid* (CH_3Cl), *Freon 12* (CCl_2F_2) und *Ammoniak* (NH_3) zusammengestellt und außerdem spezifische Wärme c_{p0} und das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\varkappa$ angegeben, wobei die Enthalpie i'' und die Entropie s'' der gesättigten Flüssigkeit bei 0° C willkürlich zu 100,0 bzw. 1,000 angenommen wurde.

Tabelle 96 Dampftafel für Methylchlorid; $c_{p0} = 0{,}185$, $\varkappa = 1{,}27$

t °C	p kg/cm²	v' dm³/kg	v''	i' kcal/kg	i''	r	s' kcal/kg °K	s''	$\frac{r}{T}$
−30	0,787	528	0,986	192,8	89,0	103,8	1,385	0,957	0,427
−20	1,200	354	1,004	194,2	92,6	101,6	1,373	0,972	0,402
−10	1,784	241	1,022	195,6	96,3	99,3	1,364	0,986	0,377
0	2,571	168	1,042	196,9	100,0	96,9	1,355	1,000	0,355
10	3,622	120	1,063	198,2	103,8	94,4	1,347	1,016	0,334
20	4,985	87,3	1,085	199,3	107,6	91,7	1,339	1,027	0,313
30	6,716	65,1	1,109	200,4	111,4	89,0	1,333	1,039	0,294

Tabelle 97 Dampftafel für Freon 12; $c_{p0} = 0{,}224$, $\varkappa = 1{,}26$

t °C	p kg/cm²	v' dm³/kg	v''	i' kcal/kg	i''	r	s' kcal/kg °K	s''	$\frac{r}{T}$
−40	0,655	244	0,660	132,4	91,6	40,8	1,142	0,967	0,175
−30	1,025	163	0,673	133,6	93,6	40,0	1,140	0,975	0,164
−20	1,540	111	0,686	134,7	95,7	39,0	1,138	0,984	0,154
−10	2,236	78,1	0,701	135,9	97,8	38,1	1,137	0,992	0,145
0	3,149	56,5	0,717	137,0	100,0	37,0	1,136	1,000	0,136
10	4,319	42,0	0,735	138,1	102,3	35,8	1,135	1,008	0,127
20	5,785	31,7	0,753	139,1	104,6	34,5	1,134	1,016	0,118
30	7,592	24,3	0,774	140,1	107,0	33,1	1,133	1,024	0,109

Tabelle 98 Dampftafel für Ammoniak; $c_{p0} = 0{,}492$, $\varkappa = 1{,}32$

t °C	p kg/cm²	v' dm³/kg	v''	i' kcal/kg	i''	r	s' kcal/kg °C	s''	$\frac{r}{T}$
−70	0,111	9010	1,379	375,7	25,9	349,8	2,410	0,688	1,722
−60	0,223	4700	1,401	380,0	36,1	343,9	2,350	0,736	1,614
−50	0,417	2620	1,425	384,1	46,2	337,9	2,298	0,783	1,515
−40	0,732	1550	1,449	388,1	56,8	331,3	2,251	0,829	1,422
−30	1,219	963	1,476	391,9	67,4	324,5	2,209	0,874	1,335
−20	1,940	624	1,504	395,5	78,2	317,3	2,171	0,917	1,254
−10	2,966	419	1,534	398,7	89,0	309,7	2,136	0,959	1,177
0	4,379	290	1,566	401,5	100,0	301,5	2,104	1,000	1,104
10	6,271	206	1,601	403,9	111,1	292,8	2,074	1,039	1,034
20	8,741	149	1,639	405,9	122,4	283,5	2,046	1,078	0,967
30	11,90	111	1,680	407,4	133,8	173,6	2,019	1,116	0,903

6.4 Luftverflüssigung (*510*, *581*, *594*, *630*)

6.41 *Luftverflüssigung nach Linde-Hampson*

Linde gebührt das große Verdienst, durch Vorschalten eines Gegenstromapparates die Temperaturerniedrigung eines expandierenden Gases infolge des Joule-Thomson-Effektes zur Gasverflüssigung ausgenutzt zu haben. Dieses im Jahre 1895 gleichzeitig mit Hampson verwirklichte Prinzip führte nicht nur zur Herstellung *flüssiger Luft* in technischem Maßstab, sondern erwies sich auch für die Verflüssigung von *Wasserstoff* und *Helium* als fruchtbar.

Das Schema eines Luftverflüssigers nach dem Linde-Verfahren ist in Abb. 345 wiedergegeben. Das vom Kompressor K auf den Druck p_1 von etwa 100 bis 200 at verdichtete Gas vom Zustand *2* wird im Wasserkühler A abgekühlt (Zustand *3*) und tritt in den Gegenstromwärmeaustauscher G ein. Am unteren

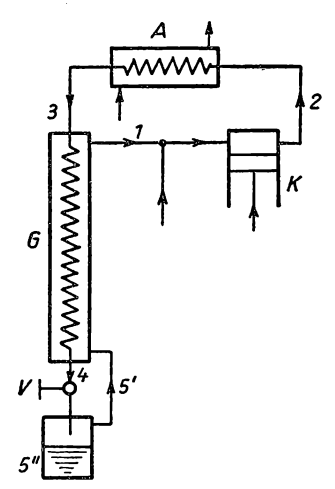


Abb. 345 Schema der Luftverflüssigung nach LINDE

Ende des Gegenströmers expandiert das Gas in einem Drosselventil V auf den Druck p_0, wobei es sich durch den Joule-Thomson-Effekt (s. § 4.6) merklich abkühlt. Diese etwas kältere Luft strömt durch das Niederdruckrohr von G zurück und kühlt dabei das ankommende Hochdruckgas vor. Dadurch wird die Temperatur vor V weiter sinken, bis im Gleichgewichtszustand entweder die Luft kondensiert oder durch Wärmezufuhr die durch den Joule-Thomson-Effekt hervorgerufene Temperaturdifferenz am kalten Gegenströmerende aufgehoben wird. Im Gleichgewichtszustand soll das Hochdruckgas vor dem Entspannungsventil die Temperatur T_4, nach der Drosselung die Temperatur T_5 annehmen. Dann gilt für die Wärmebilanz des als ideal angenommenen Wärmeaustauschers ($T_1 = T_3$), daß im stationären Zustand die Enthalpie des zuströmenden Gases gleich der des zurückkehrenden zuzüglich der des verflüssigten Anteils sein muß. Bezeichnet man den pro kg Luftdurchsatz verflüssigten An-

teil mit ε (kg/kg), so lautet die Enthalpiebilanz

$$i_3 = (1 - \varepsilon)\, i_1 + \varepsilon \cdot i_{5''}, \tag{6/23}$$

woraus folgt

$$\varepsilon = \frac{i_1 - i_3}{i_1 - i_{5''}}, \tag{6/23a}$$

worin $i_{5''}$ die Enthalpie der flüssigen Luft beim Druck p_0 bedeutet. Aus dieser Beziehung geht hervor, daß die *Ausbeute* an flüssiger Luft nur von der Enthalpiedifferenz des Gases unter hohem und niedrigem Druck bei der Temperatur am warmen Ende des Gegenstromapparates bestimmt wird. Sie hängt also nicht unmittelbar von der Größe des integralen JOULE-THOMSON-Effektes ab; sie wird optimal, wenn die Größe $i_1 - i_3$ einen Maximalwert erreicht. Diese Enthalpiedifferenz stellt nach Gleichung (4/70) den *integralen isothermischen Drosseleffekt* dar, d.h.

$$i_1 - i_3 = \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp = \int_{p_1}^{p_0} T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right)_p dp. \tag{6/24}$$

Bei vorgegebenem Enddruck p_0 findet man den optimalen Anfangsdruck durch partielle Differentiation der Gleichung (6/24) nach p_1. Damit wird

$$\frac{\partial}{\partial p_1} \int_{p_1}^{p_0} T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right)_p dp = \left[T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right)_p\right]_{p_1} \tag{6/25}$$

und ε ein Maximum, wenn $\dfrac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)_p}{\partial T} = 0$. Vergleicht man diese Bedingung mit Gleichung (4/63), so erkennt man, daß sie den Inversionspunkt des differentialen JOULE-THOMSON-Effektes bei der Temperatur $T_1 = T_3$ angibt. MEISSNER hat als erster darauf hingewiesen, daß aus der Inversionskurve bei bekannter Eingangstemperatur T_1 der Druck p_1 zu entnehmen ist, der die größte Kälteleistung liefert.

Der LINDE-Prozeß läßt sich anschaulich durch die verschiedenen Zustandsdiagramme darstellen. Im T-S-Diagramm (Abb. 346) sind mit den Bezeichnungen der Abb. 345 die verschiedenen Zustände des Gases eingetragen; zur Berechnung des Gegenstromaustauschers können unmittelbar die ausgetauschten Wärmemengen (schraffiert) entnommen werden. Geeigneter für die Berechnung des LINDE-Verflüssigers ist jedoch das in Abb. 347 wiedergegebene I-T-Diagramm, in dem die Isenthalpe *4–5* als Gerade erscheint. Ausgehend vom Punkt *1* auf der p_0-Isobaren wird die nicht-isothermische Kompression und nachfolgende Kühlung durch *1–2–3* wiedergegeben; im Gegenströmer wird die Luft vom Druck p_1 auf die Temperatur T_4 abgekühlt und im Ventil isenthalpisch auf die Sättigungstemperatur T_5 entspannt. Der Zustand *5* liegt auf der Isobaren im heterogenen Gebiet zwischen den Zustandspunkten *5'* und *5''*, die sich auf den gesättigten Dampf bzw. auf die gesättigte Flüssigkeit beziehen.

Der Wärmeinhalt des Flüssigkeits-Dampfgemisches *5* setzt sich anteilig aus

$$\varepsilon i_{5''} + (1 - \varepsilon)\, i_{5'} = i_5 \;(= i_4)$$

zusammen, woraus folgt

$$\frac{i_{5'} - i_5}{i_5 - i_{5''}} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}. \qquad (6/26)$$

Die Abschnitte *5–5′* und *5–5″* verhalten sich wie die Anteile von Flüssigkeit und Dampf. Da jedoch aus Gleichung (6/23a) die Ausbeute

$$\varepsilon = \frac{i_1 - i_3}{i_1 - i_a}$$

bekannt ist, läßt sich daraus die Isenthalpe *4–5* konstruieren.

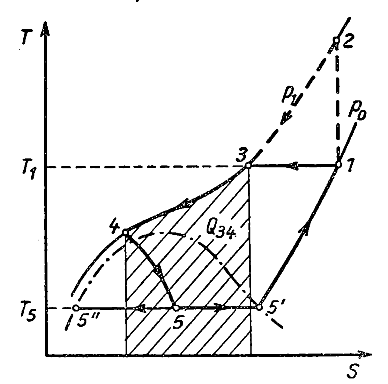


Abb. 346 T-S-Diagramm des LINDE-Verfahrens

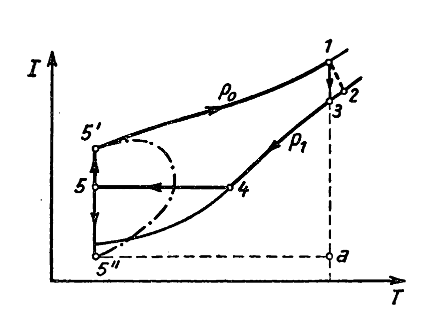


Abb. 347 I-T-Diagramm des LINDE-Verfahrens

6.42 *Nutzeffekt des Linde-Verfahrens*

Aus dem T-S-Diagramm nach Hausen (Abb. 234) ist zu entnehmen, daß die maximale Ausbeute nach Gleichung (6/25) nicht erreicht werden kann, wenn man für den Hochdruck den üblichen Wert von $p_1 = 200$ at ansetzt. Geht man von der Anfangstemperatur $T_1 = 290°$K aus, so ergibt sich mit $i_{200} = 110{,}6$, $i_1 = 120{,}0$, $i_{5''} = 22{,}0$ kcal/kg bei einer Expansion auf 1 at die Ausbeute

$$\varepsilon = \frac{120{,}0 - 110{,}6}{120{,}0 - 22{,}0} = 0{,}096,$$

d.h., pro kg Luft im Verflüssigungskreislauf werden 96 g verflüssigt. Um die Kompressionsarbeit $A_{13} = \int_{p_0}^{p_1} v\,dp$ zu berechnen, geht man vom vollständigen Differential der Enthalpie $i = u + pv$ aus

$$di = du + pdv + vdp = Tds + vdp$$

und erhält

$$A_{13} = i_3 - i_1 - \int T\,ds = i_3 - i_1 + T_1 (s_1 - s_3). \qquad (6/27)$$

Setzt man die Werte $s_1 = 0{,}895$ und $s_3 = 0{,}513$ kcal/kg °K aus dem T-S-Diagramm ein und nimmt eine vollkommen isothermische Kompression an, so ergibt sich

$$A_{13} = -9{,}4 + 290\,(0{,}895 - 0{,}513) = 101{,}1 \text{ kcal/kg} = 0{,}117 \text{ kWh/kg},$$

d. h. $\frac{0{,}117}{0{,}096} = 1{,}22$ kWh/kg flüssiger Luft.

In Wirklichkeit läßt sich dieser Wert nicht erreichen, da 1. der Gegenströmer am warmen Ende eine geringe Temperaturdifferenz aufweist ($T_1 \neq T_3$), 2. durch die unvollkommene Wärmeisolation Verluste auftreten und 3. die Kompression nicht isothermisch vor sich geht. In der Praxis benötigt man für A_{13} mindestens den 1,7fachen des in Gleichung (6/27) angegebenen Betrages.

Will man den oben abgeleiteten praktischen Arbeitsaufwand mit dem theoretischen, minimalen vergleichen, so legt man den in Abb. 348 dargestellten,

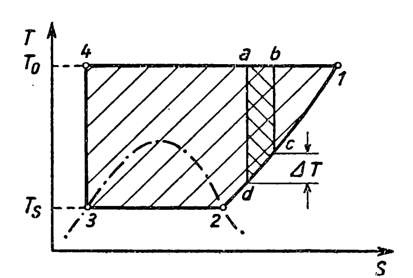


Abb. 348 Theoretische Verflüssigungsleistung

reversibel ablaufenden Kreisprozeß zugrunde, der zur vollkommenen Verflüssigung des Gases führt. Dieser besteht aus einer isobaren Abkühlung *1–2* beim Druck p_0, wobei die Temperatur von T_0 auf T_s fällt, und einer Kondensation *2–3* des Dampfes, bis dieser bei *3* vollkommen verflüssigt ist. Die dabei dem Arbeitsmedium zu entziehende Wärmemenge wird durch einen CARNOT-Kreislauf reversibel einem Wärmebehälter der Temperatur T_0 zugeführt (Kreislauf *a–b–c–d*). Damit sich das Gas um ΔT abkühlt, muß die Wärmemenge $\Delta Q = c_p \cdot \Delta T$ entzogen und vom CARNOT-Prozeß die Arbeit $-c_p \Delta T \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)$ geleistet werden. Um das Gas in gesättigten Dampf (Zustand *2*) überzuführen, ist daher die Arbeit

$$A_{12} = -\int_{T_0}^{T_e} c_p \left(\frac{T_0}{T} - 1\right) dT \tag{6/28}$$

zu leisten. Zur Verflüssigung des Dampfes (2–3) muß die Verdampfungswärme r entzogen werden, wofür die Arbeit

$$A_{23} = r\left(\frac{T_0}{T} - 1\right) \tag{6/29}$$

aufgewendet werden muß. Für die Gesamtarbeit $A = A_{12} + A_{23}$ kann man auch schreiben

$$A = -Q + T_0 \int \frac{dQ}{T} = -Q + T_0 (s_1 - s_3), \tag{6/30}$$

wenn Q die im ganzen entzogene Wärmemenge bedeutet. Diese entspricht jedoch der Enthalpiedifferenz $i_1 - i_3$, da Gleichgewichtszustände auf der Isobaren p_0 durchlaufen werden; damit wird aus Gleichung (6/30)

$$A = i_3 - i_1 + T_0 (s_1 - s_3). \tag{6/31}$$

Setzt man für Q den Wert $\int_1^3 T\,ds$ ein, so erkennt man, daß die in Abb. 348

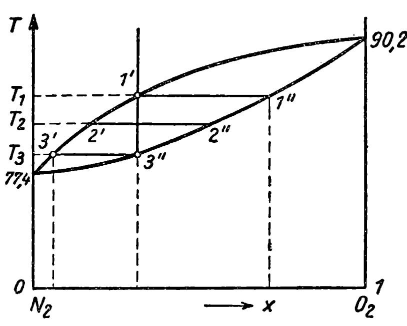


Abb. 349 T-x-Diagramm für Luft

schraffierte Fläche (*1-2-3-4*) dem Arbeitsaufwand nach Gleichung (6/31) entspricht. Setzt man in diese Beziehung aus dem I-T-Diagramm die Werte für die Enthalpie bzw. Entropie ein, so findet man mit $i_1 = 120$, $i_3 = 22$ kcal/kg, $s_1 = 0{,}895$ und $s_3 = 0$: $A = -98 + 290 \cdot 0{,}895 = 162$ kcal $= 0{,}19$ kWh/kg flüssige Luft.

Der Nutzeffekt des LINDE-Verfahrens beträgt daher nur $0{,}19/1{,}22 = 0{,}16$ als Folge der Nichtumkehrbarkeit des ganzen Prozesses.

Nach HAUSEN (*378*) kann der Nutzeffekt durch Wahl eines höheren Anfangsdruckes bis zu $p_1 = 300$ at etwas erhöht werden; bei noch höheren Drükken nimmt die Kälteleistung je Arbeitseinheit wieder ab.

6.43 *Zusammensetzung der Luft*

Die für flüssige Luft angenommene normale Siedetemperatur $T_s = 80°$K hängt, da es sich um ein Gemisch von Gasen verschiedener Siedepunkte handelt, von der Zusammensetzung ab. Läßt man flüssige Luft in einem offenen Raum verdampfen, so steigt die Temperatur langsam an, weil wegen der unterschiedlichen partiellen Dampfdrücke der Komponenten deren Verdampfungsgeschwindigkeit verschieden ist.

Dieses Verhalten läßt sich anschaulich in einem T-x-Diagramm (Abb. 349) darstellen, in dem die relative Konzentration x die beiden wichtigsten Kompo-

nenten der Luft, *Stickstoff* und *Sauerstoff*, als Abszisse und die Temperatur als Ordinate aufgetragen wird. Bei einer bestimmten Temperatur existiert nur zwischen *einer* Flüssigkeit und *einem* Dampf Gleichgewicht; diese Konzentrationen sind für die Dampf- und Flüssigkeitsphase verschieden und werden durch zwei Punkte *1'* und *1''* dargestellt. Für andere Temperaturen ergeben sich andere Mischungsverhältnisse, so daß also zwei Kurven entstehen, die in den Siedepunkten T_N und T_O der reinen Komponenten zusammenlaufen. Die obere Begrenzungslinie nennt man *Taupunktskurve*, die untere *Siedepunktskurve*. Aus Tabelle 99 gehen die Zusammensetzungen der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase bei verschiedenen Temperaturen hervor.

Tabelle 99 Sauerstoffgehalt der flüssigen und dampfförmigen Phase

Sauerstoffgehalt der flüssigen Phase	Sauerstoffgehalt der dampfförmigen Phase	Temperatur °K
0,00	0,000	77,35
0,05	0,015	77,66
0,10	0,028	77,96
0,25	0,060	78,65
0,30	0,097	79,45
0,40	0,141	80,34
0,50	0,195	81,36
0,60	0,266	82,55
0,70	0,356	83,93
0,80	0,492	85,64
0,90	0,685	87,66
0,95	0,816	88,82
1,00	1,000	90,17

Wird Luft normaler Zusammensetzung $x_{1'}$ (21% O_2, 79% N_2) isobarisch abgekühlt, so ist aus dem Diagramm zu ersehen, daß eine Flüssigkeit von 52% O_2 und 48% N_2 ($x_{1''}$) bei der Temperatur $T_1 = 81{,}4°$ entsteht. Kühlt man weiter ab, so daß mehr Flüssigkeit entsteht, so wird die Luft bei der Temperatur T_2 stickstoffreicher (Konzentration $x_{2'}$) und die dazugehörige Flüssigkeit ebenfalls einen größeren Stickstoffgehalt ($x_{2''}$) als die erste Flüssigkeitsmenge aufweisen. Kühlt man bis auf die Temperatur $T_3 = 78{,}7°$ K ab, so besitzt die gasförmige Phase den Sauerstoffgehalt $x_{3'}$ und die kondensierte Flüssigkeit die ursprüngliche Zusammensetzung $x_{3''} = x_{1'}$ bei einer Temperatur $T_3 = 78{,}7°$ K.

Bei der Verdampfung einer bestimmten Flüssigkeitsmenge spielen sich diese Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge ab. Zunächst entweicht Dampf der Zusammensetzung $x_{3'}$, wodurch die Flüssigkeit stickstoffärmer wird. Dadurch wandert die Zusammensetzung längs der Siedepunktskurve *3''-2''-1''* zu höheren Sauerstoffkonzentrationen, bis schließlich der letzte Rest die Sauerstoffkonzentration $x_{3''}$ von etwa 40% besitzt. Aus diesem Grunde verläuft die Isobare im heterogenen Gebiet des *I-T*-Diagrammes nicht parallel zur *I*-Achse (Abb. 347); der Punkt *5''*, der der gesättigten Flüssigkeit mit $x_{3''}$ in Abb. 349 entspricht, und der Zustand *5'* des gesättigten Dampfes derselben Konzentration $x_{1'}$ besitzen nicht dieselbe Temperatur, sondern unterscheiden sich um etwa 2,7°.

Ähnliche Vorgänge spielen sich bei der Expansion der komprimierten Luft hinter dem Drosselventil ab. Die erste Teilmenge der kondensierten Flüssigkeit wird einen größeren Sauerstoffgehalt besitzen, während der nicht verflüssigte Luftanteil dieselbe Sauerstoffkonzentration behält. Ist der Luftkreislauf geschlossen, so wird die umlaufende Luftmenge schließlich die Zusammensetzung $x_{3'}$ annehmen.

6.44 *LINDE-Prozeß mit Vorkühlung*

Aus der Formel (6/23a) für die Ausbeute an flüssiger Luft und dem in Abb. 347 dargestellten *I-T*-Diagramm geht hervor, daß ε wesentlich vergrößert werden kann, wenn die Temperatur am warmen Ende des Gegenströmers gesenkt wird. Wird die Isotherme *1–3–a* nach tieferen Temperaturen zu verschoben, so

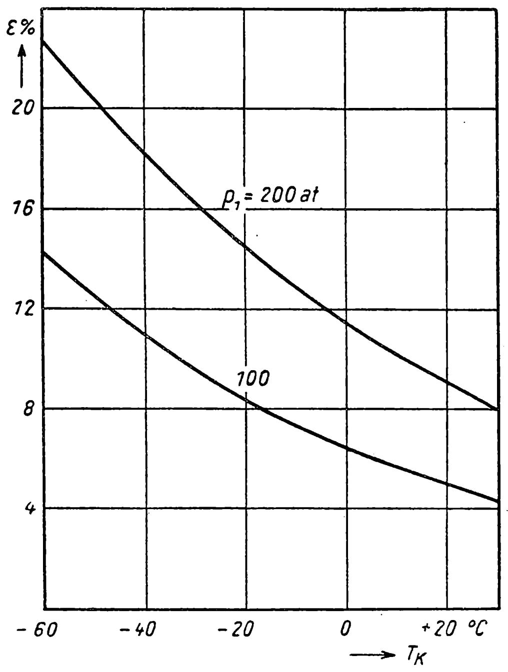


Abb. 350 Ausbeute des LINDE-Verfahrens mit Vorkühlmaschine

vergrößert sich offensichtlich der Enthalpieunterschied $i_1 - i_3$, während gleichzeitig der Gesamtunterschied $i_1 - i_{5''}$ kleiner wird. Trägt man bei konstanten Drücken $p_1 = 100$ und 200 at und $p_0 = 1$ at die Ausbeute ε für verschiedene Vorkühltemperaturen auf (Abb. 350), so erkennt man, daß bereits bei einer Vorkühltemperatur von $-35°C$ sich die Ausbeute verdoppelt.

Diese bereits von LINDE vorgeschlagene Verbesserung des herkömmlichen Verfahrens ist schematisch in Abb. 351 dargestellt. Gegenüber der in Abb. 345 gezeigten einfachen Anlage wird bei diesem Verfahren der Gegenstromaustauscher in zwei Apparate G_1 und G_2 aufgeteilt, zwischen die der Vorkühler *VK*

geschaltet ist. Auf diese Weise wird erreicht, daß das in den ersten Gegenströmer bei *3* eintretende Hochdruckgas durch die aus dem zweiten Gegenströmer tretende kalte Niederdruckluft vom Zustand *6* abgekühlt wird und in den Vorkühler mit der Temperatur T_4 eintritt. Für einen idealen Gegenströmer G_2 werden die Temperaturen T_5 und T_6 am warmen Ende gleich sein; damit errechnet sich die theoretische Flüssigkeitsausbeute nach Gleichung (6/23a) zu

$$\varepsilon = \frac{i_6 - i_5}{i_6 - i_{8''}}. \tag{6/23b}$$

Das I-T-Diagramm dieses Verfahrens ist schematisch in Abb. 352 dargestellt; die Enthalpiedifferenz $\Delta i = i_1 - i_3$ stellt die Kälteleistung *ohne* Vorkühlung

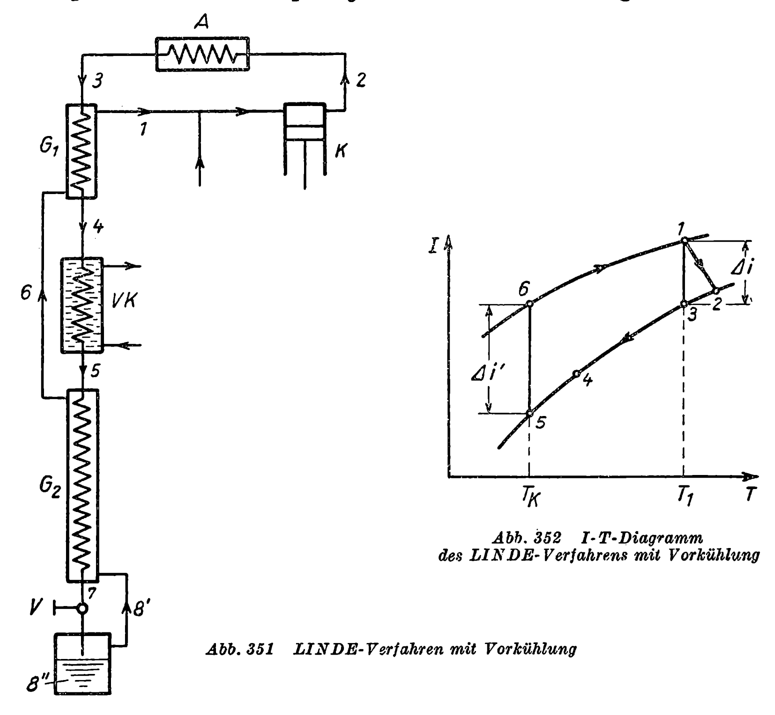


Abb. 352 I-T-Diagramm des LINDE-Verfahrens mit Vorkühlung

Abb. 351 LINDE-Verfahren mit Vorkühlung

dar. Im Gegenströmer G_1 wird die Temperatur der Hochdruckluft auf den Wert T_4, im Vorkühler schließlich auf T_5 erniedrigt. Wird G_1 ebenfalls als ideal angenommen ($T_1 = T_3$), so gilt

$$(1 - \varepsilon)\,(i_1 - i_6) = i_3 - i_4. \tag{6/32}$$

Bezeichnet man mit $\Delta i' = i_6 - i_5$ die Kälteleistung bei der Vorkühltemperatur T_5, so berechnet sich die von der Vorkühlmaschine aufzunehmende Wärmemenge pro kg Luft zu

$$\begin{aligned} i_4 - i_5 &= \Delta i' - (i_6 - i_4) = \Delta i' - [\Delta i + (i_3 - i_4) - (i_1 - i_6)] \\ &= (\Delta i' - \Delta i) + \varepsilon\,(i_1 - i_6). \end{aligned} \tag{6/33}$$

Die Kühlmaschine muß demnach eine Kälteleistung liefern, die der Zunahme der Kälteleistung der ganzen Apparatur infolge der Vorkühlung entspricht, zuzüglich eines Betrages, den die verflüssigte Luft nicht mehr in G_1 aufbringen kann. Da jedoch der hierfür erforderliche Arbeitsaufwand der Kältemaschine bedeutend kleiner ist als die zusätzliche Kompressionsarbeit, die nötig wäre, um mit einer größeren Luftmenge dieselbe Kälteleistung zu erzielen, lohnt sich der Anbau einer Vorkühlanlage in den meisten Fällen.

Nimmt man als Beispiel eine Vorkühlung durch eine Ammoniak-Kältemaschine mit einer Verdampfertemperatur von —33°C, d.h. $T_5 = 240°$K, so ergeben sich aus dem I-T-Diagramm die folgenden Werte: $i_1 = 120{,}0$, $i_5 = 92{,}9$, $i_6 = 107{,}8$, $i_{8''} = 22{,}0$ kcal/kg sowie $\Delta i = 9{,}4$ und $\Delta i' = 14{,}9$ kcal/kg, woraus nach Gleichung (6/23b) eine Ausbeute von $\varepsilon = 0{,}173$ folgt. Setzt man diesen Wert in Gleichung (6/33) ein, so ergibt sich für $i_4 = 100{,}7$ kcal/kg bei einer Temperatur von $T_4 = 261{,}5°$K = — 11,7°C. Die theoretische Arbeitsleistung eines Carnot-Prozesses zwischen T_4 bzw. T_5 und der Umgebungstemperatur T_0, die für die Kühlung erforderlich ist, beträgt bekanntlich

$$A_{45} = \int_{T_5}^{T_4} c_p \left(\frac{T_0}{T} - 1\right) dT.$$

Als wirklichen Arbeitsaufwand für eine Ammoniak-Kältemaschine bei etwa —30°C Verdampfertemperatur nimmt man $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ kWh/kcal an; das erfordert für die dem Luftstrom zu entziehende Wärmemenge $i_4 - i_5 = 7{,}8$ kcal/kg einen Arbeitsaufwand von 0,0022 kWh/kg, der zur Kompressionsarbeit nach Gleichung (6/27) von 0,117 kWh zu addieren ist. Einem Gesamtarbeitsaufwand von 0,119 kWh/kg steht eine Flüssigkeitsausbeute von 0,173 gegenüber, woraus sich je kg flüssiger Luft eine Arbeit von 0,69 kWh gegenüber 1,22 kWh beim Verfahren *ohne* Vorkühlung berechnet. Der in § 6.42 definierte „Nutzeffekt“ der Luftverflüssigung wird demnach 27% betragen. Der praktisch aufzubringende Arbeitsaufwand wird natürlich auch in diesem Falle um etwa 70% größer als der berechnete sein.

6.45 *Praktische Ausführung von Linde-Luftverflüssigern*

Die von einer Luftverflüssigungsanlage geforderte Leistung richtet sich nach dem Gesamtbedarf des Institutes und liegt im allgemeinen zwischen 2 bis 15 l/h und mehr. Bei Anlagen für mehr als 5 l/h Verflüssigerleistung ist eine kleine Vorkühlmaschine nach § 6.44 zu empfehlen, vor allem, wenn bei kleinem Raum oder geringer Fußbodenbelastung das Gewicht und der Platzbedarf des Kompressors beschränkt werden müssen oder wenn mit einem bereits vorhandenen Kompressor eine möglichst große Menge flüssiger Luft erzeugt werden soll.

Luftverflüssigungsanlagen können komplett bezogen werden; nicht immer genügen jedoch handelsübliche Apparate den Ansprüchen hinsichtlich einer kurzen Anfahrzeit und einer optimalen Ausbeute. Vielfach und auch wenn die relativ hohen Anlagekosten gescheut werden, empfiehlt es sich, die Anlage mit

Ausnahme des Kompressors und der Kühlmaschine selbst zu konstruieren und herzustellen.

In Abb. 353 ist das Leitungsschema einer vollständigen Luftverflüssigungsanlage mit Vorkühlung dargestellt, die zusätzlich zum Prinzipschema in Abb. 351 eine Anzahl unumgänglicher Geräte enthält, die für einen störungsfreien Betrieb notwendig sind. Der 3- bis 4stufige Luftkompressor K besitzt zwischen den einzelnen Stufen wassergekühlte Rohrschlangen und mindestens *einen* Ölabscheider $\ddot{O}$ in der Hochdruckleitung. Um die in der Luft enthaltene Kohlen-

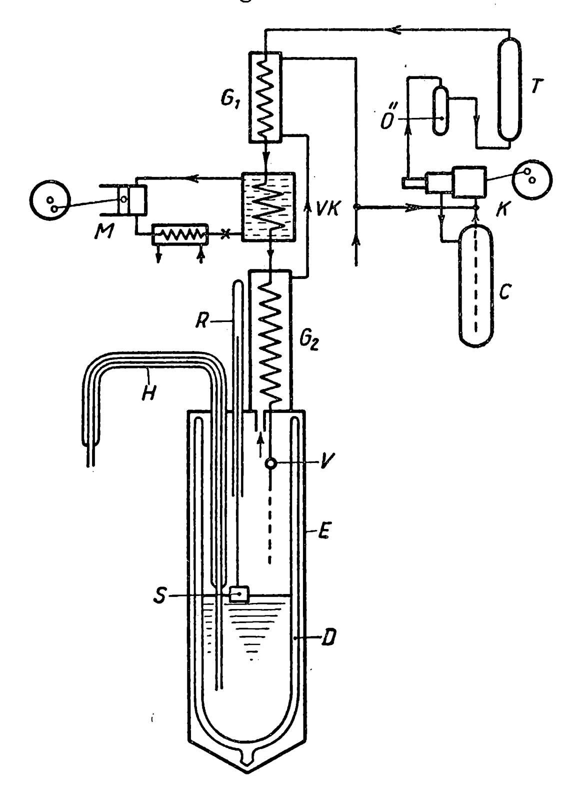


Abb. 353 Praktische Ausführung einer Luftverflüssigungsanlage

säure zu entfernen, wird meist nach der 1. oder 2. Stufe ein Kohlensäureabscheider C eingeschaltet, der mit Chlorcalcium oder Kalilauge gefüllt ist und bei einer Ansaugleistung des Kompressors von 30 m³/h mindestens 150 l fassen soll. Hinter den Ölabscheider wird zur Entfernung des Wasserdampfes der Luft ein druckfester Trockenzylinder T geschaltet, der mit körnigem *Silicagel* gefüllt ist und bei der angegebenen Maschinengröße etwa 100 l fassen soll. Die Ansaugleistung des Kompressors von nicht zu kleinem Leitungsquerschnitt liegt unmittelbar am Niederdruckauslaß des ersten Gegenströmers G_1; nur der zusätzliche Bedarf an Luft als Äquivalent des verflüssigten Anteils wird durch

ein weites, ins Freie ragendes Rohr angesaugt. Auf diese Weise wird der Luftkreislauf in der Anlage zum größten Teil mit bereits wasser- und kohlensäurefreier Luft betrieben, und die Abscheideflaschen können entlastet werden.

Der eigentliche Verflüssiger besteht aus den Gegenstromwärmeaustauschern G_1 und G_2, dem Wärmeaustauscher *VK* für die Vorkühlung und dem DEWAR-Gefäß *D* zum Auffangen der verflüssigten Luft. Für die Bauart der Gegenströmer werden Konstruktionen nach Abb. 309, 310 und 312 dem klassischen LINDE-Gegenströmer vorgezogen, da diese den Vorteil eines geringen Strömungswiderstandes auf der Niederdruckseite aufweisen. Der Vorkühler *VK* stellt zugleich Verdampfer der Dampfkältemaschine dar und besteht aus einer Kühlspirale (für die Hochdruckluft), die in einem druckfesten Gefäß angeordnet ist und außen vom Kältemittel umspült wird. Wird z. B. *Chlormethyl* als Kältemittel benutzt, so muß der Vorkühler, wie aus Tabelle 96 hervorgeht, bei abgeschalteter Vorkühlmaschine einem Dampfdruck von etwa 6 at standhalten. Als Kältekompressor *M* dient eine kleine ein- oder zweistufige Maschine, deren Ansaugvolumen sich aus der Kühlleistung, der Vorkühltemperatur und dem Kältemittel nach § 6.32 berechnen läßt. Als Kondensator ist dem gewöhnlich angebrachten Luftkühler ein Wasserkühler vorzuziehen. Durch zwei Manometer auf der Druck- und Verdampferseite läßt sich die Vorkühltemperatur überwachen.

Das Verflüssigungsgefäß *D* von 1 bis 5 l Inhalt ist in einem Blechmantel *E* untergebracht, dessen Deckel Durchführungen für die nichtverflüssigte Luft zum Gegenströmer, das Sichtrohr *R* für den Schwimmer zur Flüssigkeitsanzeige, den Vakuumheber *H* und die Ventilspindel zur Betätigung des Expansionsventils besitzt. Gegenströmer G_1, G_2, Vorkühler *VK* und Behälter *E* werden zur thermischen Isolation in einem Kasten oder größeren Blechgefäß untergebracht, die mit *Iporka* und anderem Isolationsmaterial gefüllt sind.

Die für Laboratoriumsverflüssiger für eine Leistung von 2 bis 15 l/h erforderlichen Kompressoren müssen eine Ansaugleistung von 20 bis 70 m^3/h besitzen, wobei bei diesen Werten angenommen wird, daß die größeren Anlagen mit Vorkühlung arbeiten. Kompressoren dieser Größe werden meist in der sog. Einkurbelbauweise hergestellt, bei der ein Stufenkolben verwendet wird und nur *eine* Stopfbuchse für die Abdichtung nach außen erforderlich ist. Besonders für Wasserstoff-Kompressoren ist der Umstand von Bedeutung, daß diese Dichtung in der zweiten Druckstufe erfolgt und daher Fremdgas nicht von außen angesaugt werden kann. Schnellaufende Hochdruckkompressoren besitzen meist getrennte Kolben und eine mehrteilige Kurbelwelle und ebenso viele Stopfbuchsen, die Anlaß zu Störungen geben können.

Durch Einbau eines Hochdruck-Kontaktmanometers, dessen Druckleitung kurz vor dem Expansionsventil *V* angebracht sein muß, läßt sich eine automatische Konstanthaltung des Hochdrucks erzielen. Zu diesem Zweck wird mit dem Maximum- und Minimumkontakt des Manometers ein kleiner Umschaltmotor betätigt, der über ein Schneckengetriebe die Ventilspindel im gewünschten Sinn verstellt. Ferner läßt sich die Flüssigkeitsanzeige so ausbilden, daß bei gefülltem DEWAR-Gefäß ein Quecksilber-Kippschalter betätigt wird, durch den das elektromagnetische Heberventil geöffnet wird und die flüssige Luft infolge des geringen Überdruckes im DEWARgefäß in die bereitgestellte Vorratsflasche

ausfließt. Ist das Verflüssigungsgefäß fast entleert, so wird durch den Schwimmer das Heberventil wieder geschlossen.

Die Trockenflasche T muß von Zeit zu Zeit getrocknet werden, wozu sie mit erwärmter Hochdruckluft bei etwa 120–150°C gespült wird. Soll der Verflüssiger ohne Unterbrechung benutzt werden können, empfiehlt es sich, eine zweite Trockenflasche aufzustellen, die abwechselnd mit der ersten eingeschaltet wird.

6.46 *Linde-Verfahren mit Hochdruckkreislauf*

In § 6.44 ist bereits ausgeführt worden, daß die Kälteleistung eines Verflüssigers von der Enthalpiedifferenz am warmen Ende des letzten Gegenströmers abhängt und diese in erster Näherung der Druckdifferenz zwischen Hoch- und Niederdruck proportional ist. Andrerseits wird nach Gleichung (6/3) die Kompressorleistung durch den Ausdruck $R\,T \ln \frac{p_1}{p_0}$ gegeben. Linde hat den Vorschlag gemacht, die auf 200 at komprimierte Luft zunächst auf 50 at zu entspannen, einen Teil der entspannten Luft durch den Gegenströmer zurückzuleiten und zur Vorkühlung der Hochdruckluft zu benützen und den Rest auf Atmosphärendruck zu expandieren, wobei sich ein wesentlicher Teil verflüssigt. Der nichtverflüssigte Anteil wird in einem Dreifachgegenströmer zurückgeleitet und vom Mitteldruckkompressor angesaugt. Dieses Verfahren erfordert zwei Kompressoren (die zu einer Maschine zusammengebaut sein können), welche die Luft von 1 auf 50 und von 50 auf 200 at komprimieren. Wird die Hochdruckluft durch eine Vorkühlmaschine auf —33°C abgekühlt, so ergibt die Durchrechnung dieses Verfahrens einen Gesamtarbeitsaufwand von 0,44 kWh/kg flüssige Luft und mit Rücksicht auf die theoretisch minimale Arbeit einen Nutzeffekt von 0,43.

Dieses verbesserte Verfahren wird für Laboratoriumsverflüssiger nur selten benutzt, sondern eignet sich vor allem für große technische Anlagen.

6.47 *Claude-Verfahren*

Die Vorkühlung mit Hilfe einer Kältemaschine, die nach § 6.44 eine wesentlich größere Flüssigkeitsausbeute zur Folge hat, läßt sich nach dem Vorschlag von Claude umgehen, wenn die komprimierte Luft selbst in einem Nebenschluß entspannt wird und die zur Vorkühlung erforderliche Kälteleistung aufbringt. In Abb. 354 ist das Schema dieses Verfahrens näher dargestellt. Durch den Kompressor K wird die Luft bis auf 40 at verdichtet und im ersten Gegenstromapparat G_1 auf die Temperatur T_3 abgekühlt. Am Austritt von G_1 teilt sich der Hochdruckluftstrom und fließt zum Teil in die Expansionsmaschine E, zum anderen Teil durch die folgenden Gegenströmer G_2 und G_3. Nach der Expansion in E auf den Druck p_0, die mit einer beträchtlichen Temperatursenkung verbunden ist, vereinigt sich die abgekühlte Niederdruckluft vom Zustand 4′ mit dem nicht verflüssigten Anteil der aus dem Gegenströmer G_3 zurückfließenden Luft. Der Hauptluftstrom wird in G_3 weiter vorgekühlt und liefert nach der Expansion im Drosselventil V einen bestimmten Anteil Flüssigkeit.

Diese Methode besitzt den großen betrieblichen Vorteil, daß die Temperatur nach der Expansion im Arbeitszylinder noch oberhalb des Siedepunktes liegt.

Im T-S-Diagramm der Abb. 355 stellt die Isotherme *1–2* die isothermische Kompression bei Zimmertemperatur, *2–3* die im Gegenströmer G_1 erfolgte Abkühlung auf die Temperatur T_3 dar. Die adiabatische Entspannung der Hochdruckluft im Expansionsmotor sollte theoretisch längs einer Isentropen erfolgen, wird jedoch praktisch auf der Expansionslinie *3–4′* infolge der nichtidealen thermischen Isolierung und der endlichen Wärmekapazität des Zylinders vor sich gehen. Der nicht nach E geleitete Luftanteil wird in G_2 und G_3 isobarisch auf T_5 abgekühlt und isenthalpisch längs *5–6* entspannt. Dabei wird der Bruchteil $\frac{6 - 6'}{6'' - 6'}$ verflüssigt, während der Anteil $\frac{6'' - 6}{6'' - 6'}$ längs der Isobaren p_0 nach *1* zurückkehrt und sich bei *4′* mit der in E entspannten Luft vereinigt.

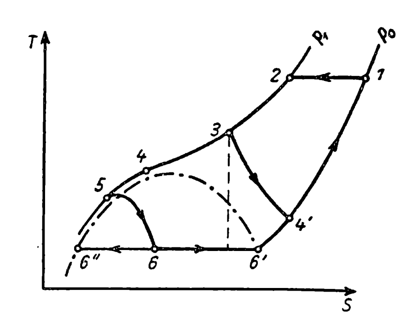


Abb. 355 T-S-Diagramm des CLAUDE-Verfahrens

Abb. 354 Schema des CLAUDE-Verfahrens

Zur Berechnung dieses Verflüssigungsverfahrens wird mit z der zum Entspannungsventil gelangende Bruchteil bezeichnet, von dem sich der Teil ε verflüssigt, so daß der insgesamt verflüssigte Anteil $\varepsilon \cdot z$ beträgt. Entsprechend der Gleichung (6/31) gilt bei einer umkehrbaren, jedoch nicht isentropischen Expansion für die Enthalpiedifferenz der Expansionsmaschine

$$i_3 - i_4 = A - \int_3^{4'} T\,ds. \tag{6/34}$$

Damit läßt sich die Wärmebilanz des ganzen Apparates aufstellen, und man erhält

$$i_2 = (1 - \varepsilon z)\, i_1 + \varepsilon z i_{6''} + (1 - z)\left(A - \int_3^{4'} T\,ds\right). \tag{6/35}$$

Ferner gelten für die einzelnen Gegenströmer die Beziehungen

1. Gegenströmer: $i_2 - i_3 = (1 - \varepsilon z)\,(i_1 - i_{3'})$, (6/36)

2. Gegenströmer: $z(i_3 - i_4) = (1 - \varepsilon z)\,(i_{3'} - i_{4'})$, (6/37)

3. Gegenströmer: $z(i_4 - i_5) = z\,(1 - \varepsilon)\,(i_{4'} - i_{6'})$. (6/38)

Schließlich läßt sich für den Drosselprozeß ansetzen

$$i_5 = \varepsilon i_{6''} + (1 - \varepsilon)\, i_{6'}. \tag{6/39}$$

Setzt man Gleichung (6/34) in die rechte Seite von Gleichung (6/35) ein, so ergeben sich fünf Gleichungen, von denen nur vier voneinander unabhängig sind; Gleichung (6/38) kann z. B. weggelassen werden.

Die in der Expansionsmaschine entspannte Luft sollte sich bei einer adiabatischen Zustandsänderung von der Temperatur T_3 auf

$$T_{4''} = T_3 \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \tag{6/40}$$

abkühlen, wodurch sich ein Teil verflüssigen würde, wie in Abb. 355 angedeutet ist. In Wirklichkeit verläuft die Entspannung längs der Linie *3–4'*, wofür HAUSEN (*379*) eine praktische Beziehung angegeben hat, nach der für *Luft* die Temperatur $T_{4'}$ gefunden werden kann. Diese HAUSENsche *Regel* sagt aus, daß bei einer adiabatisch verlaufenden Temperaturabnahme von 10° der Zustandspunkt *4'* auf der dann erreichten Isobaren so weit nach einer höheren Entropie verschoben wird, wie einer Entropiezunahme von 1,2 kcal/kg entspricht. Geht man von einer Temperatur $T_3 = 200°$ K aus, so würde nach dieser Regel eine Endtemperatur $T_{4'} \approx 110°$ K erreicht werden.

Sind die Drücke und der Anteil z festgelegt, d. h. i_1, i_2, i_6, $i_{6''}$, i_3 aus T_3 und $i_{4'}$ aus $T_{4'}$ bekannt, so lassen sich aus den Gleichungen (6/34) bis (6/39) die unbekannten Größen $i_{3'}$, $i_{4'}$, i_5 und ε bestimmen. Geht man von $p_1 = 40$, $p_0 = 1$ at und $z = 0{,}25$ aus, so findet man: $i_3 = 92{,}5$, $i_{4'} = 76{,}2$, $i_1 = 120$, $i_2 = 117{,}8$, $i_{6'} = 69$, $i_{6''} = 22$ und damit $\varepsilon = 0{,}58$. Setzt man diesen Wert in Gleichung (6/39) ein, so ergibt sich $i_5 = 41$ kcal/kg und $T_5 = 120°$ K. Von der zur Drossel V gelangenden Luft werden also 58% verflüssigt, so daß die gesamte Flüssigkeitsausbeute $0{,}25 \cdot 0{,}58 = 0{,}146$ beträgt. Ferner ergeben sich für das Hochdruckgas in G_3 die Temperaturen $T_4 = 123°$ K und $T_5 = 120°$ K, woraus zu ersehen ist, daß im dritten Gegenströmer nur noch eine geringe Abkühlung der Luft stattfindet.

Der Arbeitsaufwand für dieses Verfahren berechnet sich aus der Kompressionsarbeit

$$A_K = (i_2 - i_1) + T_0\,(s_1 - s_2) = 0{,}082 \text{ kWh},$$

abzüglich der von der Expansionsmaschine geleisteten Arbeit

$$A_E = z\,(i_3 - i_{4'}) + z\int_3^{4'} T\,ds = 0{,}033 \text{ kWh}.$$

Damit wird die Gesamtarbeit $A = A_K - A_E = 0{,}049$ kWh für 0,146 kg flüssige Luft, was einem Arbeitsaufwand von 0,33 kWh/kg flüssiger Luft entspricht.

In Wirklichkeit werden infolge der Reibungs- und Wärmeverluste in der Expansionsmaschine nur 50 bis 60% von A_E gewonnen; für die praktische Kompressionsarbeit muß ebenfalls mit einem Zuschlag von 70% gerechnet werden, so daß sich daraus ein praktischer Arbeitsaufwand von 0,83 kWh/kg flüssiger Luft errechnet.

Als Expansionsmaschinen werden wegen des großen Druckverhältnisses ausschließlich Kolbenmotoren verwendet, deren Ventile durch Nocken und Stößel von der Kurbelwelle aus betätigt werden. Da die unmittelbare Schmierung des Kolbens bei den tiefen Arbeitstemperaturen von etwa —150°C nicht mehr möglich ist, werden Tauchkolben angewandt, die mit Labyrinthen gegen die Zylinderwand abgedichtet werden. Die eigentliche Schmierung und Abdichtung nach außen erfolgt bei wesentlich höheren Temperaturen. GRASSMANN (*336*) hat die senkrecht stehende Expansionsmaschine unmittelbar mit dem Kolbenkompressor gekuppelt und konnte mit einer relativ kleinen Anlage das CLAUDE-Verfahren verwirklichen.

6.48 *Luftverflüssiger nach KAPITZA*

Für die Herstellung größerer Mengen flüssiger Luft bereitet die Entfernung des Wasserdampfes und der Kohlensäure Schwierigkeiten, die durch Einführung von *Regeneratoren* (§ 5.73) an Stelle der Gegenströmer überwunden werden können. In Abb. 356 ist vereinfacht die von KAPITZA angegebene Luftverflüssigungsanlage dargestellt, die erstmals dieses Prinzip verwirklichte. Zur Luftverdichtung wird an Stelle des Kolbenverdichters ein Rotations-(Zellen-) Verdichter C benutzt, dessen Arbeitsdruck bei nur 6 at liegt. Die Hochdruckluft strömt durch den Wasserkühler W und den Ölabscheider $Ö$ und tritt über die Umschaltventile S_1 in den Regenerator R_1 ein, wobei sie sich beträchtlich abkühlt und ihren Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt in fester Form abscheidet. Nachdem die Luft durch die oberen Schaltventile S_2 den Regenerator verlassen hat, wird der Luftstrom geteilt und tritt in eine Entspannungsturbine T ein, in der sie auf Normaldruck entspannt wird, während der andere Teilstrom im Ventil V isenthalpisch gedrosselt wird. Die in der Turbine weiter gekühlte Luft tritt in den Röhrchenkondensator K ein und gibt einen Teil ihres Wärmeinhalts an die im Ventil entspannte Luft ab, wodurch diese verflüssigt wird und durch den Heber H entnommen werden kann. Der Regenerator R_2 wird durch die in der Turbine abgekühlte Luft von oben nach unten durchströmt und gibt die in der Warmperiode kondensierten Luftbeimengungen wieder an die Ansaugluft des Verdichters C ab. Die Umschaltventile S_1 und S_2 werden elektromagnetisch alle 25 s umgeschaltet. Die Turbine T aus Monelmetall besitzt einen Läuferdurchmesser von nur 80 mm, macht 41000 U/min, ist in einem Luftpolster gelagert und soll 83% Wirkungsgrade besitzen. Die Turbinenleistung von etwa 4 kW wird durch eine Wasserwirbelbremse vernichtet, kann jedoch grundsätzlich durch Kupplung mit dem Verdichter einen Teil der Verdichterarbeit decken. Mit Hilfe dieser Anlage können stündlich etwa 35 l flüssige Luft erzeugt werden.

Dieses Verfahren wird großtechnisch heute fast ausschließlich zur Erzeugung großer Mengen flüssigen *Sauerstoffs* und *Stickstoffs* benutzt (LINDE-FRÄNKL-Verfahren). Die hierzu erforderlichen Expansionsturbinen arbeiten bei einem Wirkungsgrad von etwa 85% mit einem Durchsatz von 5000 m^3/h und geben bis zu 60 kW Leistung ab.

COLLINS (*161*) hat ein ähnlich arbeitendes Verfahren angegeben, das 40 bis 50 l/h flüssige Luft bzw. Stickstoff herzustellen vermag und gegenüber der oben beschriebenen Methode einige bemerkenswerte Details aufweist.

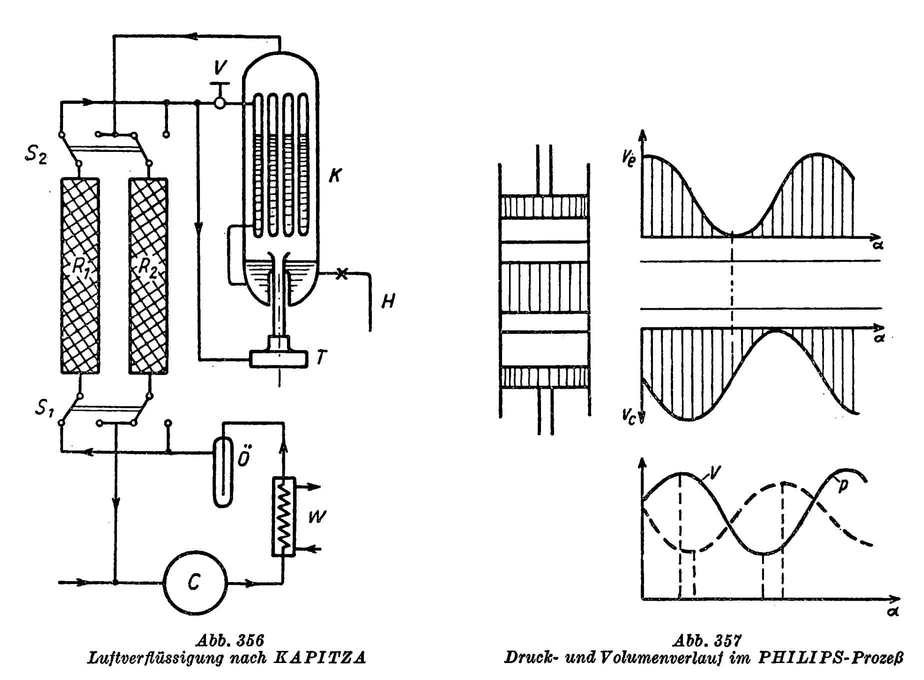


Abb. 356
Luftverflüssigung nach KAPITZA

Abb. 357
Druck- und Volumenverlauf im PHILIPS-Prozeß

An Stelle von Regeneratoren werden besonders konstruierte Gegenströmer für den Wärmeaustausch benutzt, die periodisch umgeschaltet werden, wobei Hoch- und Niederdruckteil und damit auch die Strömungsrichtung der Luft vertauscht werden. Durch diese Maßnahme werden ebenfalls Öl, Wasserdampf und Kohlensäure, die in der Luft enthalten sind, ausgeschieden und nach dem Umschalten wieder in die Ansaugleitung des Verdichters geleitet. Ferner wird statt der Expansionsturbine eine Kolbenmaschine benutzt, die mit Gasschmierung arbeitet und einen guten Wirkungsgrad trotz eines großen Expansionsverhältnisses besitzt. Einzelheiten über die Konstruktion der Maschine siehe § 6.65.

Von BLEYLE, HINCKLEY und JEWETT (*86*) wird eine größere Verflüssigungsanlage zur Herstellung von Sauerstoff oder Stickstoff beschrieben, die nach Art des in Abb. 356 dargestellten Verfahrens mit einer Turbine arbeitet und 400 kg Sauerstoff stündlich herstellen kann.

6.49 *Luftverflüssigung durch Gaskältemaschine*

Der in § 6.24 beschriebene PHILIPS-Prozeß konnte durch die Arbeiten von KOEHLER und JONKERS (*557*) so weit verbessert werden, daß Luftverflüssigung durch Kondensation am Expansionszylinder möglich wurde. Da der in Abb. 336 dargestellte stilisierte Prozeß technisch kaum zu realisieren ist, wurde die Phasenverschiebung zwischen den einzelnen Arbeitstakten durch einen Kurbeltrieb mit 90° Nacheilung des Expansionskolbens erzeugt. In Abb. 357 sind die Volumina V_c und V_e des Kompressions- und Expansionszylinders in Abhängigkeit vom Kurbelwinkel α als Sinusfunktionen dargestellt. Es ist daraus zu erkennen, daß die einzelnen in Abb. 336 getrennten Phasen ineinander übergehen und das Volumen V_r des Regenerators und die Totvolumina V_c' bzw. V_e' der Wärmetauscher auf der Kompressions- und Expansionsseite die Extremdrücke in der Maschine bestimmen.

Bezeichnet man mit V_e, T_e bzw. V_c, T_c Volumen bzw. Temperatur des Expansions- und Kompressionsraumes, V_0 den Maximalwert von V_e und mit $w\,V_0$ den Maximalwert von V_e, so gilt für eine harmonische Änderung der Volumina

$$\left.\begin{aligned} V_e &= \frac{1}{2}\, V_0\,(1 + \cos\alpha)\,, \\ V_c &= \frac{1}{2}\, w\, V_0\,[1 + \cos(\alpha - \varphi)]\,, \end{aligned}\right\}, \qquad (6/41)$$

wobei $\alpha = \omega t$ der Kurbelwinkel der Maschine und φ der Phasenunterschied zwischen V_e und V_c ist. Zur Berechnung des Druckverlaufs in der Maschine ist außerdem das Temperaturverhältnis $\tau = \frac{T_c}{T_e}$, das Volumen des schädlichen Raumes V_s und dessen mittlere Temperatur T_s einzuführen, mit deren Hilfe $s = \frac{V_s \cdot T_c}{V_0 \cdot T_s}$ als relativer *schädlicher Raum* definiert wird. Wendet man das ideale Gasgesetz für das Füllgas der Maschine an, so findet man den Druckverlauf aus

$$p = p_{\max} \frac{1 - \delta}{1 + \delta \cos(\alpha - \Theta)}\,, \qquad (6/42)$$

worin $p_{\max}$ den Höchstwert des Druckes angibt und

$$\delta = \frac{\sqrt{\tau^2 + w^2 + 2\,\tau w \cos\varphi}}{\tau + w + 2s}\,. \qquad (6/43)$$

Der in Abb. 357 angegebene Phasenwinkel Θ berechnet sich aus

$$\operatorname{tg}\Theta = \frac{w \sin\varphi}{\tau + w\cos\varphi}\,. \qquad (6/44)$$

Die Extremwerte des Druckes p_{max} und p_{min} treten bei $\alpha - \Theta = \pi$ bzw. $= 0$ auf; ihr Verhältnis ergibt sich aus Gleichung (6/42) zu

$$\frac{p_{max}}{p_{min}} = \frac{1+\delta}{1-\delta}. \qquad (6/45)$$

Durch Integration des Druckverlaufes über eine Arbeitsperiode erhält man den mittleren Gasdruck aus der Beziehung

$$\bar{p} = p_{max}\sqrt{\frac{1-\delta}{1+\delta}}. \qquad (6/46)$$

Integriert man über Druck und Volumen und entwickelt den Druckverlauf in eine FOURIER-Reihe, von der nur die Grundkomponente einen Beitrag liefert, so findet man schließlich für die *Kälteleistung* im Expansionsraum je Periode

$$Q_e = \pi \bar{p}\, V_0 \frac{\delta}{1+\sqrt{1-\delta^2}} \sin\Theta \qquad (6/47)$$

und für die aus dem Kompressionsraum abzuführende Wärmemenge

$$Q_c = \pi \bar{p} w\, V_0 \frac{\delta}{1+\sqrt{1-\delta^2}} \sin(\Theta - \varphi). \qquad (6/48)$$

Mit Hilfe der Gleichung (6/44) zwischen Θ, φ und τ leitet man aus den Gleichungen (6/47) und (6/48) ab

$$Q_c = \tau Q_e \quad \text{und} \quad A = (\tau - 1)\, Q_e. \qquad (6/49)$$

Damit wird die Leistungsziffer der Kältemaschine

$$\varepsilon_k = \frac{Q_e}{A} = \frac{1}{\tau - 1} = \frac{T_e}{T_c - T_e}. \qquad (6/50)$$

Dieser Ausdruck stimmt mit Gleichung (6/13) überein, woraus hervorgeht, daß die Leistungsziffer nicht durch die Abänderungen in der praktisch ausgeführten Maschine beeinflußt wird.

Für die praktische Ausführung der Maschine müssen neben dem Einfluß der schädlichen Räume noch die an den Wärmeaustauschern auftretenden Temperaturdifferenzen berücksichtigt werden. In Abb. 358 ist der Temperaturverlauf in der Maschine schematisch dargestellt. An den beiden Wärmeaustauschern K_c und K_e ist zwischen dem Gasstrom und den Austauschflächen ein endlicher Temperatursprung $T_c' - T_c$ bzw. $T_e - T_e'$ vorhanden, der eine Funktion des für den eigentlichen Kreisprozeß wirkungslosen Totvolumens der Austauscher ist. Zwischen den Enden des Regenerators R herrscht im stationären Zustand eine Temperaturdifferenz $T_c - T_e$. Man sieht, daß $\frac{T_c'}{T_e'} = \tau' > \tau$ und die Maschine mit einem Temperaturverhältnis, das innen größer als außen ist, arbeitet.

Die Kälteleistung Q_e der Maschine wird gegenüber dem durch Gleichung (6/47) gegebenen Wert sowohl durch Wärmeleitungsverluste als auch durch Verluste im Regenerator verringert. Die Wärmeleitungsverluste werden entsprechend

$$\Delta Q_l = \Lambda\,(T_c - T_e) \tag{6/51}$$

dem Temperaturunterschied $T_c - T_e$ und der Wärmeleitfähigkeit Λ der zwischen den Austauschern liegenden Maschinenteile proportional sein. Da die abgegebene Kälteleistung ungefähr der Temperatur T_e proportional ist, d.h. $Q_e \approx C \cdot T_e$, ergibt sich der anteilige Wärmeleitungsverlust aus

$$\frac{\Delta Q_l}{Q_e} = \frac{\Lambda}{C} \cdot \frac{T_c - T_e}{T_e} = \frac{\Lambda}{C}\,(\tau - 1). \tag{6/52}$$

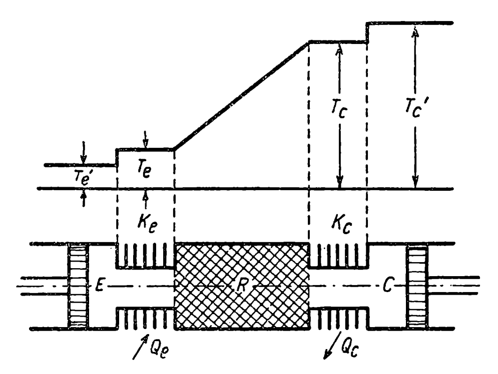


Abb. 358 Temperaturverteilung in der Kaltgasmaschine

Im Regenerator R wird in einer Halbperiode auf die Regeneratorfüllung durch die während dieser Zeit hindurchströmende Gasmenge $\dot{m}$ die Wärmemenge

$$Q_r = \dot{m}\,(T_c - T_e) \cdot c \tag{6/53}$$

übertragen, wenn c die spezifische Wärme des Arbeitsgases bedeutet. In der Gegenrichtung wird davon nur der Anteil $\eta_r \cdot Q_r$ auf das Gas übertragen, wenn η_r der Wirkungsgrad des Regenerators ist. Damit wird der Regeneratorverlust

$$\Delta Q_r = (1 - \eta_r)\,(T_c - T_e)\,\dot{m} \cdot c \tag{6/54}$$

und bezogen auf die Kälteleistung

$$\frac{\Delta Q_r}{Q_e} = \frac{\dot{m} c}{C}\,(1 - \eta_r)\,\frac{T_c - T_e}{T_e} = \frac{\dot{m} \cdot c}{C}\,(1 - \eta_r)\,(\tau - 1). \tag{6/55}$$

Der Regenerationsverlust ΔQ_r wirkt, wenn man die Gleichungen (6/55) und (6/52) einander gegenüberstellt, formell im Sinne eines Wärmeleitungsverlustes; ΔQ_l und ΔQ_r zusammen verringern die Kälteleistung Q_e, bis schließlich entsprechend der Beziehung

$$[\Lambda + \dot{m} c\,(1 - \eta_r)]\,\frac{\tau - 1}{C} = 1 \tag{6/56}$$

die abgegebene Kälteleistung Null wird, d.h. im *T-S*-Diagramm der Abb. 335 die beiden Punkte *3* und *4* zusammenfallen.

Die in Abb. 359 vereinfacht dargestellte praktische Ausführung der von der Fa. Philips (Eindhoven) nach den Angaben von KÖHLER und JONKERS (*557*) gebaute Maschine benutzt an Stelle des Expansionskolbens einen Verdränger *V*, der in der Zylinderwand *Z* bei Zimmertemperatur geführt und abgedichtet wird und aus einem schlecht wärmeleitenden, aufgesetzten Kolben *B* besteht. Der Kompressionskolben *K* arbeitet ebenfalls im wärmeren Zylinderteil; beide Arbeitskolben werden über Pleuelstangen von der dreiteiligen Kurbelwelle *W*

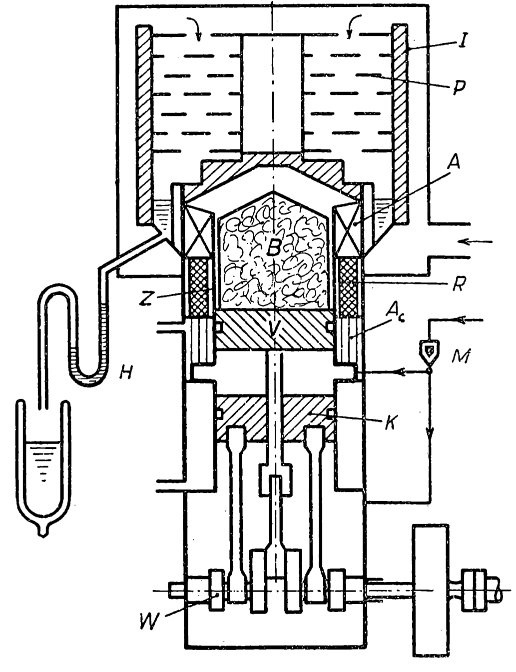


Abb. 359 PHILIPS-Gaskältemaschine

angetrieben, wobei zwischen *K* und *V* eine Phasenverschiebung von etwa 90° besteht. Der Wärmeaustauscher A_c besteht aus einem Röhrchenkühler, der außen von Wasser umspült wird. Der Austauscher A_e auf der Expansionsseite ist als innen verrippte Kappe ausgebildet, um die Kondensationswärme mit geringem Temperaturunterschied auf das Arbeitsgas übertragen zu können. Der Regenerator *R* besteht aus konzentrischen Ringen aus „verfilztem" Kupferdraht von etwa 0,03 mm Durchmesser, die zur thermischen Isolation von einer Nylonbuchse umgeben sind. Auf diese Weise wird ein direkter thermischer Kurzschluß über den Regenerator vermieden. Der Außenteil des Kondensators A_e besteht aus gelochten Kupferplatten *P* mit einem Isoliermantel *I*, in den von oben die Luft einströmt, kondensiert wird und sich in einem Ringspalt

sammelt, wobei sich der in der Luft enthaltene Wasserdampf und Kohlensäure auf den Platten abscheiden. Die verflüssigte Luft wird über einen Syphonheber H entnommen, durch den soviel Luft in den Kondensator eingesaugt wird, als verflüssigt werden kann.

Arbeitszylinder und Kurbelgehäuse werden über das Rückschlagventil M mit Helium oder Wasserstoff von 16 at Druck aus einer Druckflasche gefüllt und müssen daher druckfest konstruiert sein.

Bei einer Zylinderbohrung von 70 mm, einem Kolbenhub von 52 mm und einer Drehzahl von 1440 U/min wurde ein Druckverhältnis $\frac{35}{16} = 2,2$ erreicht, wofür ein Arbeitsaufwand von 1,0 kWh/kg flüssige Luft erforderlich ist. Dieser für eine relativ kleine Maschine erstaunliche Wirkungsgrad, der mit dem großer technischer Anlagen vergleichbar ist, das kleine Gewicht und die Betriebssicherheit machen diese Gaskältemaschine besonders für den Forschungsbetrieb zu einem sehr nützlichen Hilfsmittel. Da nach Gleichung (6/47) die Kälteleistung dem Fülldruck proportional ist, läßt sich durch Einstellen eines passenden Arbeitsdruckes Q_e in weiten Grenzen regeln. Die Maschine eignet sich auch als Vorkühlmaschine für die Herstellung von flüssigem Wasserstoff, da sich die Temperatur des Expansionsraumes bis auf 60° K erniedrigen läßt, wobei allerdings die Kälteleistung merklich abnimmt. Eine zweite größere Ausführung der Luftverflüssigungsmaschine wird für eine stündliche Leistung von 24 l gebaut.

Neuerdings wurde von KÖHLER und VAN DER STER (*558*, *637*) in Verbindung mit der Gaskältemaschine eine neue Methode zur Rektifikation der Luft und Gewinnung von flüssigem Stickstoff beschrieben, die näher in § 7,34 angegeben ist.

6.5 Verflüssigung von Wasserstoff

6.51 *Allgemeines, Eigenschaften von flüssigem Wasserstoff*

Die ersten erfolgreichen Versuche, Wasserstoff durch eine einmalige Expansion einer mit abgepumptem Stickstoff vorgekühlten Glaskapillaren zu verflüssigen, wurden von WROBLEWSKI und OLSZEWSKI im Jahre 1884 durchgeführt. Dabei entstand allerdings nur ein dünner Flüssigkeitsnebel; ein Meniskus konnte nicht erzeugt werden. KAMERLINGH ONNES und gleichzeitig DEWAR haben das für Luft erfolgreiche Verflüssigungsverfahren auf Wasserstoff angewandt, nachdem sie erkannten, daß dieses Gas zunächst unterhalb der Inversionstemperatur abgekühlt werden muß.

Dieser Befund ergibt sich aus dem von KEESOM und HOUTHOFF (*518*) konstruierten T-S-Diagramm (Abb. 235), das nach neueren Messungen von KOEPPE (*559, 561*) korrigiert werden konnte. Die von MEISSNER (*625*) aus den Leidener Messungen konstruierte *Inversionskurve* weicht allerdings merklich von den aus modernen Arbeiten des Bureau of Standards (*997*) und KOEPPE (*559*) abgeleiteten Kurven ab, wie aus Abb. 360 hervorgeht.

Flüssiger *Wasserstoff* ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, deren Dichte am Siedepunkt 0,0708 g/cm^3 beträgt. Da das Dichteverhältnis von Flüssigkeit und Dampf wesentlich geringer als z. B. bei Luft ist, kann der Meniskus nicht so leicht erkannt werden. Der *Siedepunkt* des flüssigen Wasser-

stoffs liegt nach neueren Messungen bei 20,38° K, der *Tripelpunkt* bei 14° K, was einem Tripelpunktsdruck von 54,1 Torr entspricht. Als *kritischer Druck* werden 12,80 at bei der *kritischen Temperatur* von 33,2° K angegeben, wobei die *kritische Dichte* 0,031 g/cm³ beträgt.

Der Umgang mit gasförmigem und flüssigem Wasserstoff im Laboratorium erfordert gewisse Vorsichtsmaßnahmen (*325*), die vor allem durch Explosionsgefahr von Luft-Wasserstoff-Gemischen bedingt sind. Aus diesem Grunde ist es zu empfehlen, die Verflüssigungsanlage in einem besonderen, abgeschlossenen Laboratorium oder einer Halle aufzustellen und durch reichliche Ventilation der

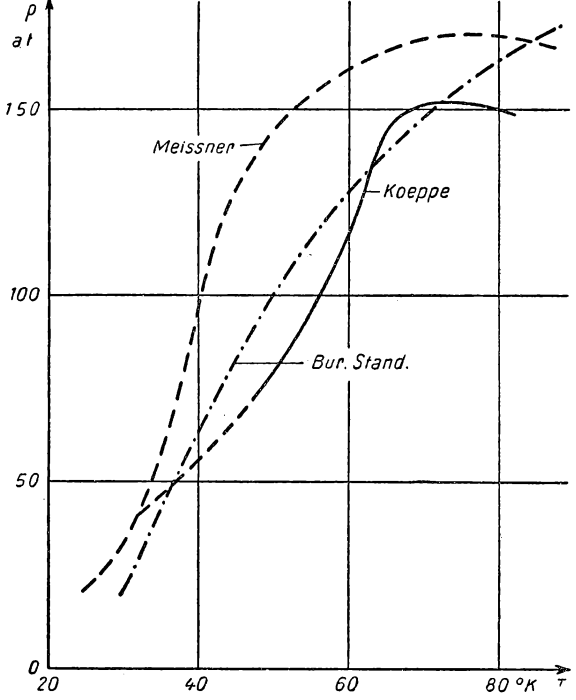


Abb. 360 Inversionskurve von Wasserstoff nach verschiedenen Autoren

Raumluft unterhalb der Hallendecke für eine dauernde Lufterneuerung zu sorgen. Die elektrische Installation muß explosionssicher durch geschützte Kabel, die Betätigung von Maschinen durch ölgeschützte Schalter ausgeführt werden; als Antriebsmotoren müssen Drehstrommotoren (für größere Einheiten in Stern-Dreieckschaltung, eventuell mit Stromverdrängungsläufer) in explosionssicherer Konstruktion vorgesehen werden. Bewegliche Anschlüsse von Meßapparaturen an Steckdosen erfordern ebenfalls eine besondere Sicherung, bei denen das Herausziehen des Zuleitungskabels nur in der „Aus"-Stellung des Schalters vorgenommen werden kann.

In Laboratorien, in denen dauernd mit flüssigem Wasserstoff gearbeitet wird, wird eine Sammelleitung für den verdampften Wasserstoff vorgesehen, in der

dieser eventuell durch Zwischenschalten einer Vakuumpumpe in den Gasometer zurückgepumpt wird. Hierfür ist eine Fernübertragung der Behälterstandsanzeige in das Laboratorium erforderlich, sofern der Gasometer nicht im selben Raum steht.

Von Morradinn und Gordon (*669*) wurden die *Explosionsgrenzen* von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen für eine stabile Detonation in Anwesenheit von Luft, Argon und Helium bei verschiedenen Drücken angegeben.

6.52 *Berechnung der Wasserstoffverflüssigung nach dem Linde-Verfahren*

Aus dem T-S-Diagramm und der daraus abgeleiteten Inversionskurve von Wasserstoff und Anwendung der Beziehung (6/23a) kann geschlossen werden, daß eine Verflüssigung nur nach Vorkühlung unterhalb der Inversionstemperatur möglich ist. Damit ergibt sich eine Anordnung, die der in Abb. 351 dargestellten ähnelt, jedoch einen wesentlichen Unterschied aufweist. Das Kennzeichnende der Vorkühlung mit Hilfe einer Dampfkältemaschine besteht darin,

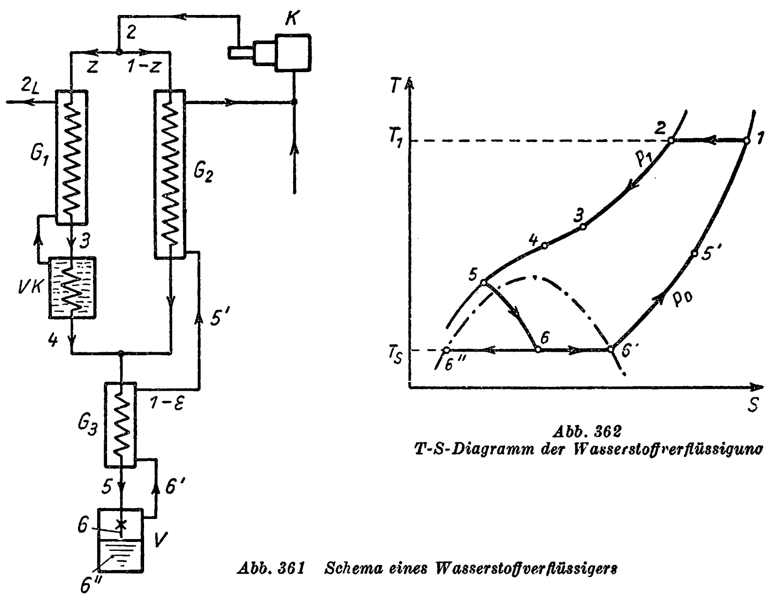


Abb. 362
T-S-Diagramm der Wasserstoffverflüssigung

Abb. 361 Schema eines Wasserstoffverflüssigers

daß die Abkühlung innerhalb eines begrenzten Temperaturgebietes (T_4 — T_5 in Abb. 352) vor sich geht und die abgeführte Wärmemenge durch einen annähernd reversiblen Kreisprozeß an das Kühlwasser abgeführt wird. Für die Verflüssigung von Wasserstoff wird allgemein als Vorkühlbad verflüssigte Luft oder Stickstoff benutzt und die Anordnung gegenüber Abb. 351 so abgeändert, daß nicht nur die Verdampfungswärme, sondern auch der gesamte Enthalpieunterschied des verflüssigten Gases zwischen der Siedetemperatur und Zimmertemperatur ausgenutzt wird. Damit ergibt sich die in Abb. 361 dargestellte Versuchsanordnung, die bei einigen Verflüssigern im Hinblick auf eine einfachere Herstellung etwas abgewandelt worden ist.

Der beim Druck $p_0 = 1$ at angesaugte Wasserstoff vom Zustand *1* wird im drei- oder vierstufigen wassergekühlten Kompressor K isotherm auf den Druck $p_1 = 160$ at verdichtet und tritt bei *2* in den Verflüssiger ein. Der Anteil z (kg/kg) durchströmt den Gegenströmer G_1 und wird im Vorkühler VK durch verdampfende flüssige Luft oder Stickstoff auf die Temperatur T_4 isobar abgekühlt. Auf der Niederdruckseite wird G_1 durch die verdampfende und abgepumpte flüssige Luft gekühlt. Der restliche Anteil $(1 - z)$ des eintretenden Wasserstoffs durchströmt den Gegenströmer G_2 und wird durch den nichtverflüssigten Wasserstoff, der aus dem Gegenströmer G_3 austritt, ebenfalls auf die Temperatur T_4 abgekühlt. Der letzte Gegenstromapparat G_3 wird vom ganzen Wasserstoffstrom durchflossen, wobei sich dessen Temperatur vor dem Expansionsventil auf den Wert T_5 erniedrigt. Nach der Expansion auf den Druck p_0 verflüssigt sich der Anteil ε, während $1 - \varepsilon$ durch G_3 und G_2 zurückströmt und ihren Wärmeinhalt an den Teilstrom $1 - z$ abgibt. Im T-S-Diagramm der Abb. 362 sind die beiden Isobaren p_0 und p_1 und die einzelnen Temperaturen an den Enden der Wärmeaustauscher eingetragen. Der Einfachheit halber wird mit idealen Gegenströmern gerechnet ($T_1 = T_2$, $T_4 = T_{5'}$) und angenommen, daß die Austrittstemperatur T_4 des Hochdruckgases bei VK mit der Siedetemperatur $T_{4''_L}$ der Vorkühlflüssigkeit übereinstimmt.

Bezeichnet man mit μ die pro kg Wasserstoffdurchsatz benötigte Menge an flüssiger Luft (in kg/kg), so lautet die Gesamtwärmebilanz des Wasserstoffverflüssigers

$$i_2 = \varepsilon \cdot i_{6''} + (1 - \varepsilon)\, i_1 + \mu \left(i_{4''_L} - i_{2_L}\right), \tag{6/57}$$

worin i_{2_L} und $i_{4''_L}$ die Enthalpie der Luft am Siedepunkt $T_{4''}$ bzw. bei der Temperatur T_2 für den zugehörigen Gleichgewichtsdruck bedeutet. Daraus errechnet sich der Verflüssigungsgrad zu

$$\varepsilon = \frac{i_1 - i_2 + \mu \left(i_{2_L} - i_{4''_L}\right)}{i_1 - i_{6''}}. \tag{6/57a}$$

Da wegen des negativen Joule-Thomson-Effektes von Wasserstoff bei Zimmertemperatur die Enthalpiedifferenz $i_1 - i_2$ *negativ* ist, tritt eine Verflüssigung erst ein, wenn $\mu \left(i_{2_L} - i_{4''_L}\right) \geqslant i_1 - i_2$. Für die einzelnen Gegenströmer gelten folgende Beziehungen:

1. Gegenströmer und Vorkühler: $z\,(i_2 - i_4) = \mu \left(i_{2_L} - i_{4''_L}\right)$, (6/58)

2. Gegenströmer: $(1 - z)\,(i_2 - i_4) = (1 - \varepsilon)\,(i_1 - i_{5'})$, (6/59)

3. Gegenströmer: $i_4 = \varepsilon \cdot i_{6''} + (1 - \varepsilon)\, i_{6'}$; (6/60)

aus der letzten Gleichung findet man den Verflüssigungsgrad zu

$$\varepsilon = \frac{i_{5'} - i_4}{i_{5'} - i_{6''}} \tag{6/61}$$

in Abhängigkeit von der Vorkühltemperatur $T_4 = T_{5'}$. Eliminiert man z durch Einsetzen von Gleichung (6/58) in Gleichung (6/59), so findet man die Menge μ der Vorkühlflüssigkeit zu

$$\mu = \frac{i_2 - i_4 - (1 - \varepsilon)(i_1 - i_{5'})}{i_{2_L} - i_{4''_L}}, \tag{6/62}$$

worin aus Gleichung (6/61) die Flüssigkeitsausbeute ε einzusetzen ist.

In Abb. 363 sind für $p_1 = 160$ at und Vorkühltemperaturen zwischen 80 und 50° K die Flüssigkeitsausbeuten ε, die relative Kühlflüssigkeitsmenge μ, der

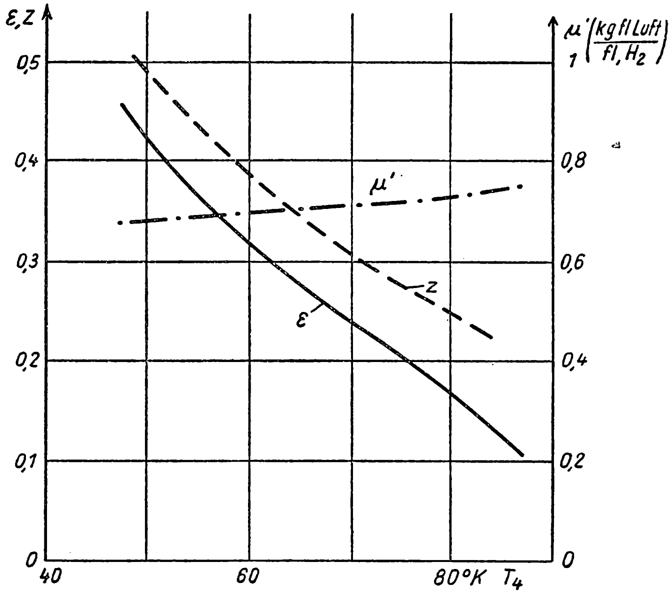


Abb. 363 Zur Berechnung des Wasserstoffverflüssigers

durch das Vorkühlbad fließende Teilstrom z und die auf 1 l flüssigen Wasserstoffs bezogene Vorkühlmenge $\mu' = \frac{\mu}{\varepsilon} \cdot 0{,}071$ in kg/l eingetragen. Es ist daraus zu erkennen, daß trotz der zunehmenden Flüssigkeitsausbeute bei tieferen Vorkühltemperaturen die pro Liter flüssigen Wasserstoffs aufzuwendende Menge an flüssiger Luft nur wenig abnimmt.

Die nach Gleichung (6/61) zu berechnende Flüssigkeitsausbeute hängt stark vom Druck ab, wie die Darstellung nach KEYES (*540*) in Abb. 364 zeigt. Andrerseits geht aus ihr hervor, daß bei genügend tiefer Vorkühlung selbst bei geringen Drücken noch relativ große Ausbeuten zu erwarten sind. Dieser Umstand spielt vor allem bei kleinen Verflüssigern eine Rolle, die ohne Kompressor von einer Druckgasflasche betrieben werden und eine möglichst vollkommene Ausnützung des Flascheninhalts gewährleisten sollen.

Nach MEISSNER (*625*) sollen die Anfangsbedingungen derart gewählt werden, daß bei vorgegebener Vorkühltemperatur der Druck auf der Inversionskurve liegt. Das bedeutet, daß bei $T_4 = 80°$ K der günstigste Druck bei 165 at, bei $T = 66°$ K bei 161 at liegt.

Eingehende Betrachtungen über die Berechnung von Wasserstoffverflüssigern wurden ferner von KAMERLINGH ONNES (*490*), STARR (*885*) und FISCHER (*278*) angestellt.

Aus Abb. 363 ist zu entnehmen, daß pro Liter flüssigen Wasserstoffs etwa 1 l flüssige Luft erforderlich ist, was mit den praktischen Erfahrungen gut übereinstimmt.

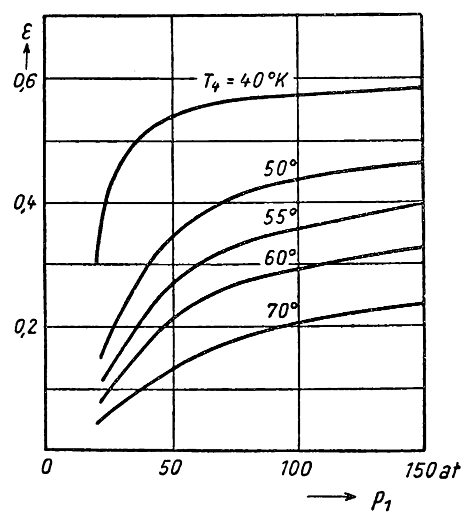


Abb. 364 Flüssigkeitsausbeute bei der Wasserstoffverflüssigung

6.53 *Nutzeffekt der Wasserstoffverflüssigung*

Zur Berechnung des „Nutzeffektes" muß sowohl der Kraftbedarf für die Verdichtung als auch die zur Luftverflüssigung und für das Abpumpen benötigte Arbeit berücksichtigt werden. Legt man den Berechnungen eine Anlage mit 40 m³ angesaugtem Gas, entsprechend 3,33 kg/h Gewichtsdurchsatz zugrunde, so findet man für die Kompressionsarbeit $A_1 = (i_2 - i_1) + T_0 (s_1 - s_2)$. Setzt man die entsprechenden Zahlenwerte ein, so ergibt sich eine theoretische Arbeit $A_1 = 6{,}0$ kWh, die in Wirklichkeit um 70% höher, also 10,2 kWh ist. Bei einer Vorkühltemperatur von $T_4 = 63°$ K liefert der Apparat stündlich 0,98 kg = 13,8 l Flüssigkeit, wofür 11 kg flüssige Luft zur Vorkühlung benötigt werden. Nach § 6.47 ist hierfür eine Verflüssigungsarbeit von $11 \cdot 0{,}83 = 9{,}1$ kWh aufzubringen.

Schließlich läßt sich die zum Abpumpen benötigte Pumparbeit aus der Beziehung $A_p = G \cdot R \cdot T_0 \ln \left(\frac{p_0}{p_v}\right)$ bestimmen, wobei G die Luftmenge und $p_v = 60$ Torr der zur Vorkühltemperatur gehörige Gleichgewichtsdruck ist. Es ergibt

sich hierfür $A_p = 0{,}6$ kWh und praktisch der Wert 1,0 kWh. Insgesamt sind demnach 20,3 kWh für die Verflüssigung von 13,8 l Wasserstoff erforderlich, was einem Arbeitsaufwand von $\frac{20{,}3}{13{,}8} = 1{,}5$ kWh/l = 20 kWh/kg entspricht.

Es ist interessant, diese Arbeit mit der theoretisch minimalen Energie für die Verflüssigung eines kg Wasserstoffs zu vergleichen (s. § 6.42). Aus der Beziehung $A_{\min} = (i_{6''} - i_1) + T_0\,(s_1 - s_{6''})$ findet man $A_{\min} = 3{,}32$ kWh, d.h., in Wirklichkeit wird etwa das Sechsfache der theoretisch minimalen Arbeit benötigt. In der Praxis spielen allerdings diese Überlegungen nur bei der Projektierung sehr großer Verflüssiger eine Rolle, wie sie in den USA für 300 l Stundenleistung in Gebrauch sind.

6.54 *Ausgeführte Wasserstoff-Verflüssiger*

Es wurde bereits in § 6.52 darauf hingewiesen, daß besonders bei kleinen Apparaten auf eine Teilung des Hochdruckgases nach Abb. 361 verzichtet wird.

Von NERNST (*692*) wurde 1911 ein kleiner Verflüssiger zur Messung der spezifischen Wärme von Metallen konstruiert, der aus einer Hochdruckflasche betrieben wurde und stündlich etwa 0,3 l flüssigen Wasserstoffs lieferte. Der Apparat besteht aus einem Gegenströmer oberhalb des Luftbades, einer Kühlspirale, die in dieses eintaucht, und einem zweiten Gegenströmer, der sich in einem zweiten, kleineren DEWAR-Gefäß befindet und von außen mit Luft gekühlt wird. Trotz des geringen Verflüssigungsgrades $\varepsilon = 0{,}10$ benötigt dieser Verflüssiger im Beharrungszustand nur 0,33 l flüssige Luft pro Stunde.

Ein ähnlicher Apparat, der in Abb. 365 dargestellt ist, wurde von LATIMER, BUFFINGTON und HOENSHEL (*588*) konstruiert. Er besteht aus dem Kreuzstromgegenströmer G_2 in einem Blechmantel A und ist von einem DEWAR-Gefäß D_2 umgeben. Vor dem Eintritt in G_2 wird das Hochdruckgas in einer Kühlspirale K in einem Bad aus abgepumpter flüssiger Luft vorgekühlt. Nach der Drosselung im Ventil V sammelt sich der Wasserstoff in D_2 und dient unmittelbar zur Kühlung des Versuchsgefäßes B. Der gesamte Apparat befindet sich in einem weiten DEWAR-Gefäß D_1, das oben durch einen Deckel abgeschlossen wird. Der Gegenströmer G_1 ist in einem gesonderten DEWAR-Gefäß untergebracht und dient zur Vorkühlung des Hochdruckgases bis zur Temperatur der siedenden Luft.

RUHEMANN (*808*) hat den NERNST-Verflüssiger dadurch verbessert, daß der letzte Gegenströmer in einem Vakuummantel untergebracht war, der außen von flüssiger Luft gekühlt wurde. Das Expansionsventil wurde fest für eine bestimmte Durchflußmenge eingestellt, wodurch eine Durchführung der Ventilspindel durch den Vakuummantel vermieden wurde. Bei einer Durchflußmenge von etwa 1 m³/h und einem Druck von 135 at wurden bereits nach 5 min 20,4° K erreicht. Der Verflüssigungsgrad betrug 0,14.

Eine weitere Ausführung, die ebenfalls für den Betrieb aus einer Hochdruckflasche geeignet ist, wird von AHLBERG, ESTERMANN und LUNDBERG (*8*) angegeben und ist in Abb. 366 dargestellt. Gegenströmer G_1 und Vorkühlspirale K sind in einem Metallbehälter B angeordnet, der etwa zur Hälfte mit flüssiger Luft gefüllt wird. Der zweite Gegenströmer G_2 hängt an diesem Behälter und

ist nach außen mit Wolle thermisch isoliert. Der ganze Verflüssiger wird am Deckel innerhalb eines langen DEWAR-Gefäßes D aufgehängt, in dem der flüssige Wasserstoff gesammelt wird. Durch Abpumpen der flüssigen Luft kann die Vorkühltemperatur erniedrigt werden; gleichzeitig wird durch den abgepumpten Dampf der Gegenströmer G_1 von außen zusätzlich gekühlt. G_1 besteht aus einem Doppelrohr von 160 cm Länge, die Vorkühlspirale aus einem 6 m langen Kupferrohr von 3 mm Innendurchmesser. Der letzte Gegenströmer G_2 besteht aus einem weichgeglühten Innenrohr aus Neusilber von 3 mm Außendurchmesser und 0,4 mm Wandstärke, das plattgewalzt (s. Abb. 308) und verdreht ist und von einem Außenrohr mit 4,5 mm Innendurchmesser umgeben ist. Er ist mit Wolle isoliert und nur 50 cm lang.

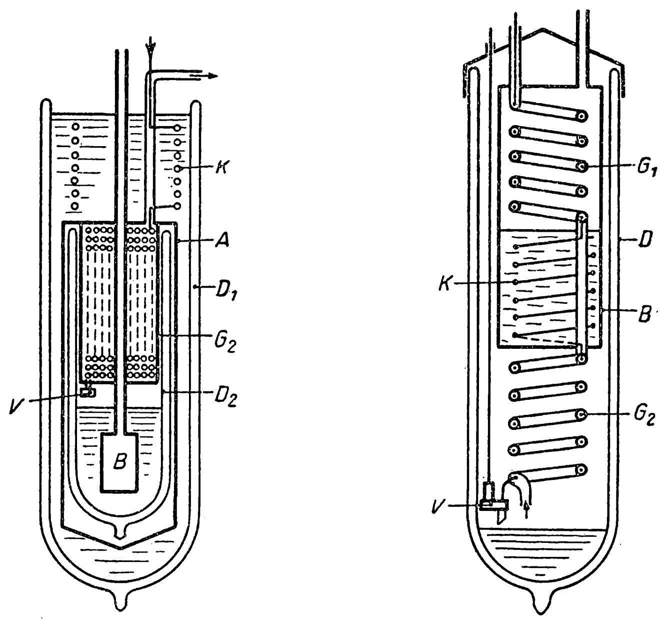


Abb. 365 Verflüssiger nach LATIMER   *Abb. 366 Wasserstoffverflüssiger nach AHLBERG*

Der störungsfreie Betrieb dieser kleinen Verflüssiger hängt maßgeblich von der *Reinheit* des in den Apparat eintretenden Wasserstoffs ab. Beimengungen von Sauerstoff, die mehr als 0,1% betragen, können bereits das Ventil oder die engen Gegenströmerrohre blockieren und die Verflüssigung unterbrechen. Aus diesem Grund wird in den Hochdruckkreislauf jedes Verflüssigers ein Reinigungsgefäß eingeschaltet, das für den oben beschriebenen Apparat aus einem DEWAR-Gefäß besteht und außer einem Gegenströmer vier hintereinandergeschaltete starkwandige Messingrohre von je 24 cm Länge enthält, die mit *Aktivkohle* gefüllt sind und außen von flüssiger Luft gekühlt werden.

Dieser von AHLBERG und Mitarbeitern konstruierte Verflüssiger erreicht bei einer Vorkühltemperatur von 69° K eine Ausbeute von $\varepsilon = 0{,}16$, die durch

tieferes Abpumpen beträchtlich gesteigert werden kann. Einschließlich der Vorkühlung der ganzen Apparatur und des Bedarfes für die Reinigung werden 15 l flüssigen Stickstoffs für die Produktion von 2,5 l flüssigen Wasserstoffs benötigt.

Hilsch (*412*) hat einen kleineren Verflüssiger konstruiert, dessen Anordnung der Abb. 361 entspricht und aus einem Vorkühler mit Reinigungszylindern und dem eigentlichen Verflüssiger besteht. Der nicht ganz leicht nachzubauende Apparat leistet 1,5 l flüssigen Wasserstoff pro Stunde und benötigt zur Vorkühlung etwa dieselbe Menge flüssiger Luft im stationären Betrieb. Um den Beginn der Verflüssigung beobachten und den Betrieb überwachen zu können, ist am Expansionsventil ein kleines Gasthermometergefäß angebracht, dessen Druck an einem in °K geeichten Federmanometer abgelesen werden kann.

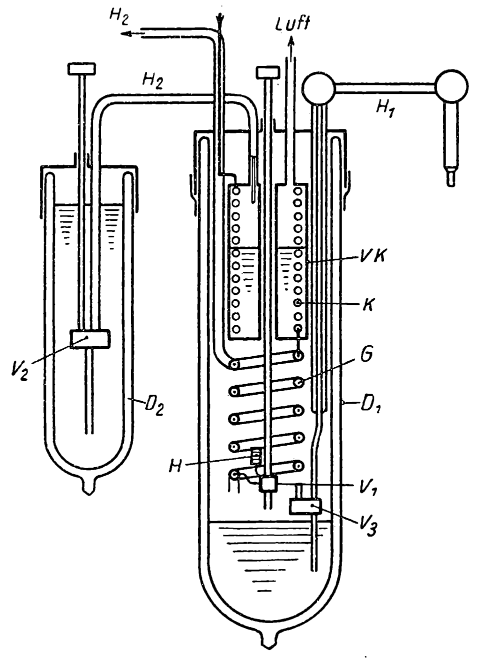


Abb. 367 Wasserstoffverflüssiger nach EDER, BERNDT und KOEPPE (244)

Einen sehr einfach herzustellenden Verflüssiger veröffentlichten Eder, Berndt und Koeppe (*244*); der eigentliche Verflüssiger ist in Abb. 367 dargestellt. Er ist in einem Dewar-Gefäß D_1 von etwa 12 cm Innendurchmesser und 50 cm Höhe untergebracht und besteht aus dem Vorkühlgefäß VK mit einer 3 m langen Vorkühlspirale K und dem Gegenströmer G von 1,5 m Länge in Linde-Ausführung. Das Innenrohr besitzt die Abmessungen 3 · 0,5 mm, das Außenrohr 5 · 0,2 mm. Das Vorkühlbad wird mit einer Vorvakuumpumpe auf etwa 64°K abgepumpt; um das Nachfüllen von flüssiger Luft zu erleichtern, ist neben dem Verflüssiger eine Vorratsflasche D_2 angebracht, aus der regelbar über das Nadelventil V_2 durch den Heber H_2 flüssige Luft nachgefüllt werden

kann. Durch Öffnen des Ventiles V_3 am unteren Ende des aus dünnwandigem Neusilberrohr bestehenden doppelwandigen Hebers H_1 kann Wasserstoff mit geringen Verdampfungsverlusten abgehebert werden. Der Heber selbst wird nicht evakuiert, da nach Öffnen des Ventils die im Zwischenraum enthaltene Luft sofort ausgefroren wird und eine ausgezeichnete thermische Isolation entsteht.

Dieser im Kreislauf mit einem Kompressor betriebene Verflüssiger liefert trotz des gedrängten Aufbaus bei einem Verflüssigungsgrad $\varepsilon = 0{,}30$ stündlich 2,5 l flüssigen Wasserstoffs, wozu im stationären Betrieb 2,5 l flüssige Luft zur Vorkühlung gebraucht werden. Wird zu Versuchsbeginn das Verflüssigungsgefäß mit flüssiger Luft abgekühlt, so entsteht die erste Flüssigkeit bereits 6–8 min nach Öffnen des Drosselventils V_1. Verstopfungen des Nadelventils durch festen Sauerstoff lassen sich ohne Unterbrechung des Versuchs durch Einschalten eines mit dem Ventil verlöteten kleinen Heizkörpers H beseitigen.

Ähnliche Verflüssiger kleinerer Leistung werden von FAIRBANK (*265*), BLANCHARD und BITTNER (*83*) und ausführlich von GOETZ (*325*) beschrieben.

Bei größeren Verflüssigern von 5–15 l Stundenleistung ist bei der Berechnung und Konstruktion die benötigte Menge an Vorkühlflüssigkeit und die Wärmekapazität der einzelnen Teile von maßgebender Bedeutung.

Der von MEISSNER (*631*) entworfene Verflüssiger in der PTR arbeitet nach dem Schema der Abb. 361 und enthält drei Gegenströmer, deren letzter als HAMPSON-Spirale ausgeführt wurde. Bei einer Vorkühltemperatur von 66° K, entsprechend einem Gleichgewichtsdruck von 0,15 ata, wird die Flüssigkeitsausbeute $\varepsilon = 0{,}186$ erreicht, was bei einem angesaugten Volumen von 25 m³/h einer stündlichen Leistung von 6,0 l flüssigen Wasserstoffs bedeutet. Der Verbrauch von 1,7 l flüssigen Stickstoffs pro Liter Wasserstoff ist relativ hoch.

Der neue Wasserstoffverflüssiger in Oxford [CROFT und SIMON (*177*)] besteht aus drei Metallbehältern, in denen sich DEWAR-Gefäße mit flüssiger Luft befinden. Das erste Luftbad dient zur Vorreinigung des Wasserstoffs bei 65° K, wobei das Gas mit Zimmertemperatur ein- und austritt. Der zweite Kryostat enthält einen Gegenströmer, in dem durch den rückkehrenden Wasserstoff das Hochdruckgas auf etwa 75° K vorgekühlt wird. Im eigentlichen Verflüssiger befindet sich ein Vorkühler, in dem bei 15 Torr flüssige Luft entsprechend 61° K verdampft wird, und der Endgegenströmer, in dem das Gas auf etwa 1,5 at entspannt wird. Bei einem vom Kompressor angesaugten Volumen von 54 m³/h liefert diese Anlage stündlich 20 Liter, was einem Verflüssigungsgrad von 0,31 (s. Abb. 363) entspricht. Die im stationären Zustand erforderliche Luftmenge beträgt 1,3 l/l fl. H_2.

Von CLUSIUS (*149*) wird ein Verflüssiger für 7 Liter Stundenleistung beschrieben, der bei 65° K Vorkühltemperatur des abgepumpten flüssigen Stickstoffs eine Flüssigkeitsausbeute von 24,2% aufweist. Großer Wert wurde bei dieser Konstruktion der Vermeidung von Verstopfungen durch festen Sauerstoff beigemessen. Diese lassen sich nach einem früheren Vorschlag von CLUSIUS vollkommen vermeiden, wenn der eigentliche Verflüssiger in geschlossenem Kreislauf mit reinem, d.h. einmalig gereinigtem Wasserstoff betrieben wird. Um das Verflüssigungsgefäß ist ein dickeres Kondensationsrohr gelötet, in dem technisch reiner, also nicht vorgereinigter Wasserstoff unmittelbar aus der

Druckflasche bei etwa 2 at kondensiert wird, während sich die Verunreinigungen im Rohr abscheiden. Bei dem neueren Verflüssiger wird der „Frischgasanteil" dem rückströmenden, nichtverflüssigten Niederdruckgas, das natürlich keinerlei Verunreinigung enthalten kann, beigemengt und am Kondensationsgefäß bei geringem Druck vorbeigeleitet, wobei der Sauerstoff aussublimiert.

Die große, im KAMERLINGH ONNES-Laboratorium in Leiden aufgestellte Wasserstoffanlage besteht aus zwei Kompressoren, die zusammen 240 m³/h aus zwei Gasometern von je 4 m³ Inhalt ansaugen und das Gas auf 150 at verdichten. Zur Reinigung des Wasserstoffs ist eine in abgepumptem Stickstoff gekühlte Kupferrohrwendel vorgesehen, in der vor allem Sauerstoff kondensiert und in einem Abscheider aufgefangen wird. Der nach dem Schema der Abb. 361 konstruierte Verflüssiger in Ganzmetallausführung ist vereinfacht in Abb. 368 dargestellt. Die für die Abkühlung des Hochdruckwasserstoffs vorgesehenen Gegenströmer G_1 und G_2, die auf der Niederdruckseite von Stickstoffdampf des Vorkühlers VK bzw. vom rückkehrenden Wasserstoff durchströmt werden, sind Kreuzstromwärmeaustauscher und konzentrisch übereinandergewickelt. Durch das Vorkühlgefäß VK wird das Hochdruckgas in einer vierfachen Rohrwendel K geführt, die in denselben Rohrabmessungen im Gegenströmer G_3 weitergeführt wird. Dieser besteht aus vier 6 · 1 mm-Rohren von je 10 m Länge, die von einem 22 · 1 mm-Rohr als Außenrohr umhüllt werden. Die Betätigungsspindel S für das Drosselventil V aus Neusilber wird konzentrisch durch das Innenrohr der Gegenströmer geführt und oben bei Zimmertemperatur durch eine Stopfbuchse gedichtet. Der Heber H aus dünnem Neusilberrohr wird ebenfalls im Innenrohr hochgeführt und setzt sich doppelwandig außerhalb des Verflüssigers bis zum Ablaßhahn A fort. Der ganze Verflüssiger ist am Deckel D des doppelwandigen Außengefäßes B befestigt, dessen Zwischenraum durch eine Diffusionspumpe evakuiert wird. Die Abmes-

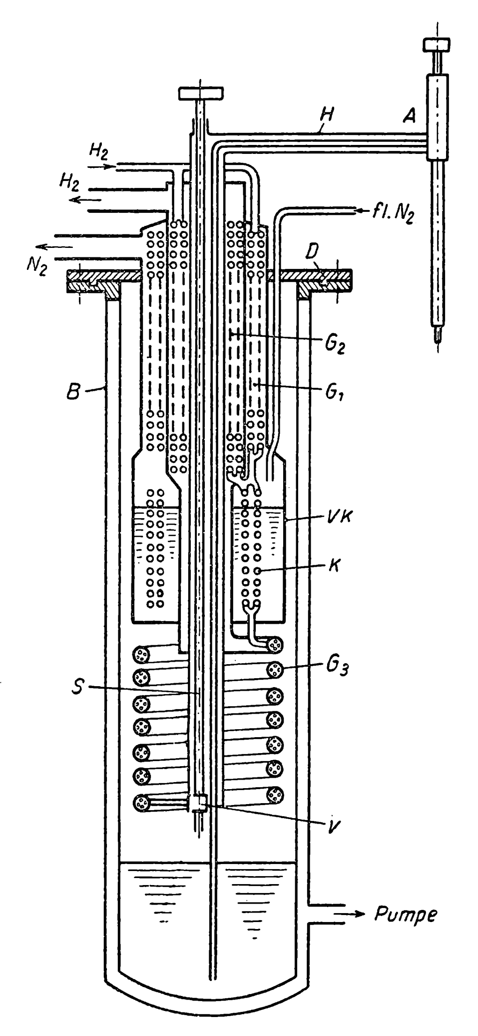


Abb. 368 Großer Wasserstoffverflüssiger in Leiden

sungen des Apparates betragen 24 cm Durchmesser und 2,70 m Länge, von der etwa 1 m unterhalb des Fußbodens liegt, um die einzelnen Ventile leicht bedienen zu können.

Der Verflüssiger produziert in der Stunde 40 l flüssigen Wasserstoff und benötigt für die Vorkühlung 60 l flüssigen Stickstoff, der bei 0,1 at durch eine Vakuumkolbenpumpe von 800 m^3/h Ansaugleistung abgepumpt wird. Der Gesamtarbeitsaufwand dieser Anlage setzt sich aus 86 kWh Kompressorleistung, 24 kWh Abpumpleistung und 102 kWh für die Erzeugung von 60 l flüssiger Luft benötigter Arbeit zusammen, woraus sich pro Liter Wasserstoff eine Arbeit von $\frac{212}{40} = 5{,}3$ kWh/l berechnet.

6.55 *Technische Hilfsmittel*

Die für die Wasserstoffverflüssigung benutzten *Kompressoren* sind fast ausnahmslos von der Einkurbelbauweise (s. § 6.45) mit drei- bis fünfstufigem Kolben in axialer Anordnung. Die Kolbenstange wird meist in der zweiten Druckstufe durch eine zweiteilige Stopfbuchse zum Pleuel aus dem Zylinder herausgeführt, um auf jeden Fall ein Ansaugen von Luft zu unterbinden. Das durch die erste Stopfbuchsenpackung entweichende Gas wird durch eine Verbindungsleitung dem Niederdruckzylinder zugeführt. Die zwischen die Druckstufen geschalteten Kühlschlangen werden durch einen gemeinsamen Kühlwasserbehälter geführt.

Um einen konstanten Ansaugdruck aufrechterhalten zu können, wird als Puffervolumen in die Niederdruckleitung ein *Gasometer* geschaltet, dessen Inhalt nach dem Gasdurchsatz gewählt werden muß. Für ein Ansaugvolumen des Kompressors von 20 m^3/h, entsprechend einer Flüssigkeitsausbeute von etwa 6 l/h genügen 1–1,5 m^3 Inhalt. Das Gasometer besteht, wie in Abb. 369 gezeigt ist, aus einer Blechglocke G mit flachem kegelförmigem Abschluß, die in den mit Pumpenöl gefüllten Ringspalt des Gasometerunterteils A taucht. Durch Rollen R, die in senkrechten U-Schienen S laufen, oder Gegengewichte wird eine seitliche Führung der Glocke mit geringer Reibung erzielt. Die Gaszuführung an der höchsten Stelle der Tauchglocke besteht aus einem Rohrstutzen, der mit einem Schauglas M und dem Absperrhahn H versehen ist. Als flexible Gaszuleitung ist ein biegsamer Metallschlauch F geeignet. Soll das Gasometer luftfrei mit Wasserstoffgas gefüllt werden, wird durch eine Vakuumpumpe die Ölfüllung zunächst bis zum Schauglas angesaugt, der Hahn H geschlossen und nunmehr die ganze Rohrleitung zum Kompressor evakuiert. Erst dann kann aus der Druckflasche der Gasometer gefüllt werden. Um während des Verflüssigungsvorganges ein Ansaugen des Gasometeröls in den Kompressor bei leerem Gasometer zu verhindern, werden Maximum- und Minimumkontakte angebracht, die Warnlampen betätigen, oder es wird durch einen Hebel beim Entleeren der Hahn automatisch abgestellt.

Flüssiger Sauerstoff, der oft mit geringen Kosten bezogen werden kann, ist wegen der erhöhten Explosionsgefahr und aus thermodynamischen Gründen als Vorkühlbad für eine Wasserstoffverflüssigung ungeeignet. Aus der Dampfdruckkurve von Sauerstoff ist zu entnehmen, daß für eine Temperatur von

60° K, für die sich nach Abb. 363 eine Flüssigkeitsausbeute von mehr als 30% ergibt, ein Siededruck von 5,5 Torr aufrechterhalten werden muß und hierzu große Pumpen erforderlich sind. Andrerseits ist flüssiger *Stickstoff* bei dieser Temperatur bereits fest, während bei Vorkühlung mit flüssiger Luft diese nur bei etwa 40 Torr abgepumpt zu werden braucht. CROFT (*174*) hat eine Anlage zur Herstellung von flüssiger Luft aus flüssigem Sauerstoff beschrieben, die in Abb. 370 wiedergegeben ist. In einem DEWAR-Gefäß *D*, das teilweise mit flüssigem Sauerstoff gefüllt ist, wird getrocknete Luft bei einem Druck von etwa 10 at

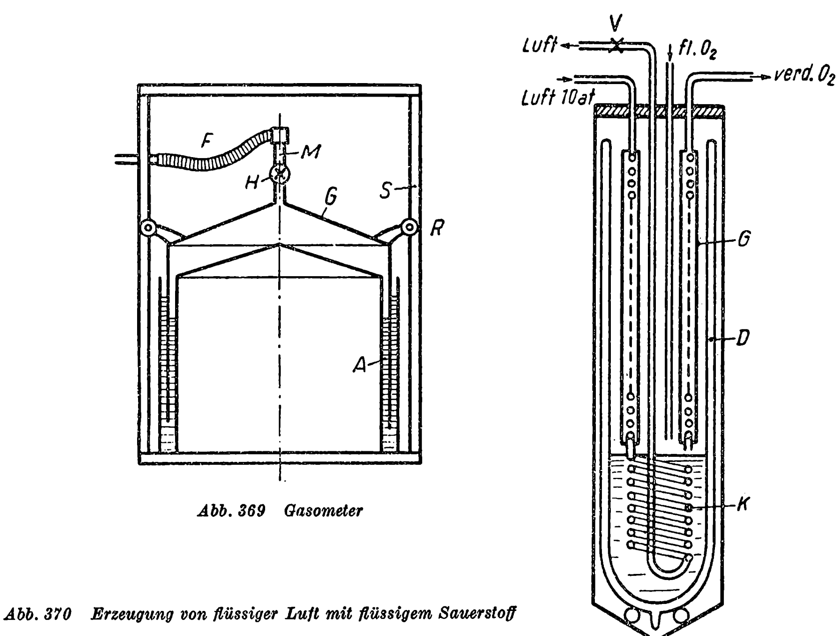


Abb. 369 Gasometer

Abb. 370 Erzeugung von flüssiger Luft mit flüssigem Sauerstoff

in der Rohrwendel *K* kondensiert und im Ventil *V* auf Normaldruck entspannt. Zur Vorkühlung der eintretenden Luft dient der Kreuzstromgegenströmer *G*, der im Rückstrom vom verdampfenden Sauerstoff gekühlt wird. Aus dem *T*-*S*-Diagramm von Luft (Abb. 234) läßt sich ersehen, daß bei der Drosselung der flüssigen Luft von 10 auf 1 at eine Flüssigkeitsausbeute von 0,89 zu erwarten ist.

Mit Hilfe dieser Anlage konnten bei einem Sauerstoffverbrauch von 13 l/h stündlich 11,5 l flüssige Luft erzeugt werden, was fast der theoretischen Ausbeute entspricht.

6.56 *Wasserstoffverflüssigung durch Desorption*

Das in § 6.66 näher besprochene Desorptionsverfahren bietet grundsätzlich die Möglichkeit, die Ausbeute an flüssigem Wasserstoff durch Vorkühlung auf Temperaturen bis herab zu 40° K zu steigern und damit beim Betrieb aus der Hochdruckflasche deren Inhalt fast vollkommen auszunutzen. Die von KEYES

(*540*) entworfene Vorkühleinrichtung (s. Abb. 371) besteht aus dem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Behälter *A*, an den dünne Kupferscheiben *B* gelötet sind, und dem eigentlichen Desorptionsgefäß *C*, in dem sich die Adsorptionskohle befindet. Die ganze Anordnung ist in einem evakuierten Gefäß *D* untergebracht, das außen von flüssiger Luft gekühlt werden kann. Man läßt zunächst bei der Temperatur T_v des stark abgepumpten Stickstoffs Wasserstoff unter einem Druck von 4 at adsorbieren, wobei die Adsorptionswärme über die Kupferscheiben *B* an das Stickstoffbad abgegeben wird. Ist das Adsorptionsgleichgewicht erreicht, wird das Gas durch den Stutzen *E* abgepumpt, wobei die erforderliche Desorptionswärme der Aktivkohle entnommen wird und sich das Desorptionsgefäß auf T_d abkühlt. Durch Drahtgazeröhrchen *F*, die mit den Scheiben verlötet sind, wird das gleichmäßige Abpumpen wesentlich erleichtert. Um den zu verflüssigenden Wasserstoff abkühlen zu können, wird dieser durch die Rohrwendel *R* geleitet, die mit den Kupferscheiben verlötet ist.

In Abb. 372 ist nach den Messungen und Berechnungen von Keyes die erforderliche Menge Aktivkohle angegeben, die benötigt wird, um bei der Vorkühltemperatur T_v, der durch Abpumpen und Desorption erzeugten Temperatur T_d 1 Liter Wasserstoff zu verflüssigen, wenn von einem Flaschendruck von 135 at ausgegangen wird.

In der Praxis hat sich dieses Verfahren als zu umständlich und zeitraubend erwiesen; es eignet sich allerdings zur Herstellung und Aufrechterhaltung von Temperaturen, die mit abgepumptem Stickstoff nicht mehr und mit flüssigem Wasserstoff noch nicht erreicht werden.

6.57 *Wasserstoffverflüssigung mit Neonkreislauf*

Von Clusius (*148*) wurde zuerst der Vorschlag gemacht, Wasserstoff nach der Kaskadenmethode (s. § 6.33) zu verflüssigen, wobei flüssiges *Neon* als Vorkühlbad dienen sollte. Bei der normalen Siedetemperatur des Neons von 27,3° K wird vorgekühlter Wasserstoff bei etwa 5–6 at kondensiert und beim Umfüllen auf Normaldruck entspannt, wobei nach dem *T*-*S*-Diagramm (Abb. 235) etwa 23% des Wasserstoffs verdampfen. Aus der Enthalpiebilanz für diesen Kondensationsvorgang ergibt sich, daß durch ein verdampfendes Mol *Neon* 1,64 Mole Wasserstoff kondensiert werden können, was einem Verhältnis von 2,78 l H_2/1 l Ne entspricht. Gegenüber dem normalen Linde-Verfahren liefert die Kaskadenmethode eine um etwa 40% vergrößerte Ausbeute an flüssigem Wasserstoff.

Neben der größeren Ausbeute besitzt dieses Verfahren den Vorteil der geringeren Explosionsgefahr, da der eigentliche Hochdruckkreislauf nur mit Neon betrieben wird und der zu verflüssigende Wasserstoff unmittelbar aus der Druckflasche bei mäßigem Druck durch die Apparatur geleitet wird. Grundsätzlich kann man zwar auf die Vorreinigung von Wasserstoff verzichten, es zeigt sich jedoch, daß durch das Ausfrieren von Sauerstoff der Wärmeübergang an den Wärmeaustauschern sehr verschlechtert wird.

Das von Clusius vorgeschlagene Verfahren benutzt einen mit Neon betriebenen Verflüssiger, dessen Flüssigkeitsbehälter mit einer Rohrwendel verlötet ist, die von Wasserstoff bei 6 at durchströmt wird. Der beim Entspannen des

flüssigen Wasserstoffs auf 1 at entstehende Dampf strömt durch einen Wärmeaustauscher zurück und gibt seinen Wärmeinhalt an den ankommenden Wasserstoff ab. HOOD und GRILLY (*429*) haben Neonverflüssigung und Kondensation des Wasserstoffs getrennt, wie aus der schematischen Darstellung ihrer Anlage in Abb. 373 hervorgeht.

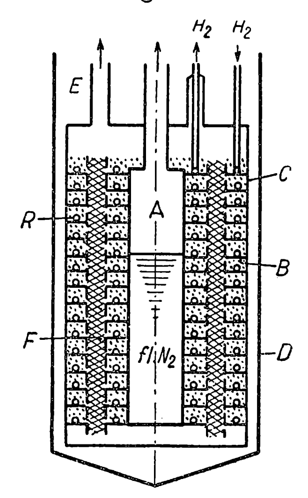




Abb. 371 Desorptionsverfahren

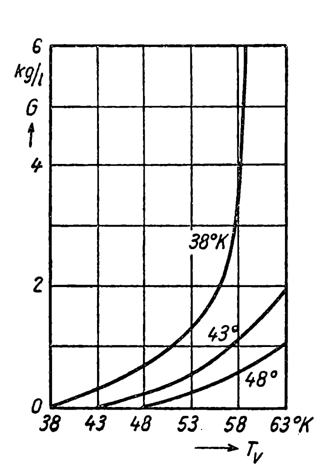


Abb. 372 Erforderliche Kohlemenge für die Wasserstoffverflüssigung

Das aus dem Gasometer *G* vom Kompressor *K* angesaugte Neongas wird nach einer Vorreinigung in einem Verflüssiger *L* von 140–160 at auf Normaldruck entspannt, wobei stündlich 17 l flüssiges Neon erzeugt werden. Das Neon wird laufend in den eigentlichen Wasserstoff-Neon-Konverter *C* übergehebert

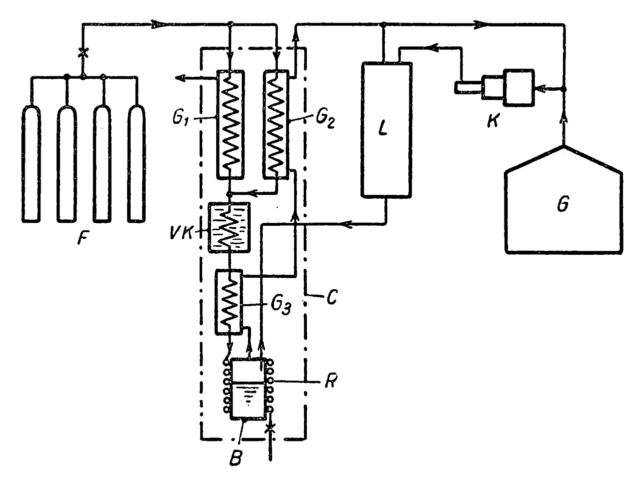


Abb. 373 Wasserstoffverflüssigung mit Neonvorkühlung

und dient zur Kondensation des Wasserstoffs. Zu diesem Zweck wird dieser aus einer Batterie von Druckflaschen F nach Vorreinigung den beiden Gegenströmern G_1 und G_2 zugeführt, die durch verdampfenden Stickstoff des Vorkühlers bzw. durch das im Kondensationsgefäß verdampfende Neon gekühlt werden. Im Vorkühler VK, dessen Temperatur 71°K beträgt, und in einem weiteren Gegenströmer G_3 wird das Gas bis auf die Siedetemperatur des flüssigen Neons abgekühlt und in einem weiten, mit dem Kondensationsgefäß B verlöteten Rohr bei 6 at kondensiert. Über einen Heber und das Drosselventil V können im stationären Zustand stündlich etwa 30 l flüssigen Wasserstoffs bei Normaldruck entnommen werden, was einer in R kondensierten Menge von 43 l entspricht. Der Verbrauch von flüssigem Stickstoff betrug 10 l/h. Gegenüber der gewöhnlichen LINDE-Methode bedeutet dies eine um 20% größere Flüssigkeitsausbeute, die allerdings durch eine kompliziertere Apparatur erkauft werden muß.

6.6 Flüssiges Helium (*512*, *581*, *630*, *882*)

6.61 *Allgemeines* (*241*, *333*, *852*)

Die Herstellung flüssigen Heliums, die erstmals KAMERLINGH ONNES im Jahre 1908 nach Überwindung großer experimenteller Schwierigkeiten gelang, bildet die Grundlage für die moderne Tieftemperaturphysik und war Ausgangspunkt und Voraussetzung für die Entdeckung völlig neuartiger physikalischer Phänomene, wie Supraleitung, Helium II usw. Mit Hilfe von siedendem Helium unter stark vermindertem Druck lassen sich Temperaturen von 1°K und darunter erzielen, die ihrerseits zur Vorkühlung von paramagnetischen Salzen dienen und mit denen durch adiabatische Entmagnetisierung Temperaturen unterhalb von 0,01°K erreichbar werden.

Die Schwierigkeiten der Heliumverflüssigung beginnen bereits bei der Bereitstellung der erforderlichen Gasmenge, die je nach Größe und Art des Verflüssigers mindestens 200 l betragen muß.

Die ergiebigste Quelle für gasförmiges Helium stellen die heliumreichen Erdgase in den USA dar, die neben CO_2 und Stickstoff 2 bis 16% Helium enthalten. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs werden mit Ausnahme von Stickstoff und Helium alle Beimengungen kondensiert. Das erhaltene Stickstoff-Helium-Gemisch wird im Hochdruck in einem Verflüssiger mit Expansionsmaschine verflüssigt, wobei Heliumgas mit 98% Reinheit gewonnen wird, das weiter durch Adsorptionsmethoden aufgearbeitet wird.

Wesentlich umständlicher und zeitraubender ist die Gewinnung von Helium aus uran- und thoriumhaltigen Mineralien, wie *Monazitsand*, *Thorianit* u.a., die zwischen 1 und 10 cm³ Gas pro g enthalten. Durch Zerkleinern und Glühen bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200°C kann der größte Teil des Gases gewonnen werden (*491*).

Eine weitere Möglichkeit, Helium zu gewinnen, besteht in der Aufarbeitung von einem Helium-Neon-Gemisch, das sich in industriellen Rektifikationssäulen für Luft oberhalb des flüssigen Stickstoffs anreichert. Der Gehalt der atmosphärischen Luft an Edelgasen ist in Tabelle 100 angegeben (*322*).

Grundsätzlich läßt sich das Neon durch abgepumpten Wasserstoff ausfrieren; die Trennung kann auch durch Adsorption von Neon an aktivierter Kohle in einem Stickstoffbad durchgeführt werden. Von MEISSNER (*632*) wurde eine Apparatur beschrieben, bei der das Neon bei 11° K (Abpumpen von festem Wasserstoff bei 5 Torr) ausgefroren und spektroskopisch reines Helium gewonnen werden konnte. Beim Tripelpunkt des Wasserstoffs (14° K) beträgt der Dampfdruck des bei 24° K sublimierenden Neons nur 0,12 Torr, bei 11° K nur noch 10^{-3} Torr. Dieses an sich einfache Verfahren lieferte täglich etwa 50–60 l Helium, wozu 10 l flüssigen Wasserstoffs erforderlich waren, von dem nur die Verdampfungswärme ausgenutzt wurde.

Tabelle 100 Edelgasgehalt der atmosphärischen Luft

	Vol.-%	Gew.-%
Helium	0,0005	0,00007
Neon	0,0018	0,0012
Argon	0,9325	1,2862
Krypton	0,0001	0,0003
Xenon	0,000009	0,00004
Emanation	$6 \cdot 10^{-18}$	—

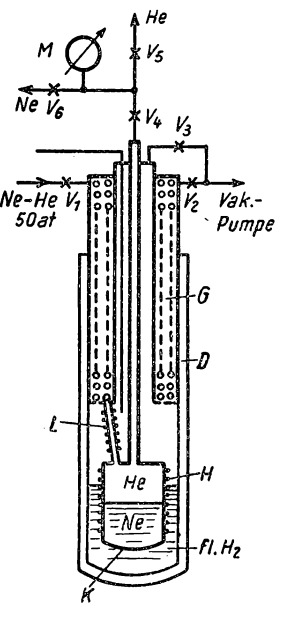


Abb. 374 Helium-Neontrennung nach MEISSNER und STEINER (639)

MEISSNER und STEINER (*639*) haben den relativ hohen Wasserstoffverbrauch in einem verbesserten Verfahren wesentlich verringern können; die Versuchsanordnung ist schematisch in Abb. 374 dargestellt.

Das Neon-Helium-Gemisch wird unter einem Druck von etwa 50 at durch das Ventil V_1 kontinuierlich zugeleitet, durchströmt den Gegenströmer G und sammelt sich in dem Kondensationsgefäß K von 550 cm³ Inhalt, das von flüssigem Wasserstoff gekühlt wird. Der Gegenströmer ist mit dem Metall-DEWAR-gefäß D dicht verlötet; dieser kann über das Ventil V_2 und der Niederdruckseite von G als auch unter Umgehung von G direkt über das Ventil V_3 abgepumpt werden. Der Gegenströmer ist so bemessen, daß beim Kondensieren des Neons der verdampfende Wasserstoff das warme Ende fast bei Zimmertemperatur verläßt. Um das Einfrieren der Verbindungsleitung L zwischen G und K zu verhindern, ist diese mit einer elektrischen Heizwicklung und einer Paraffinisolation versehen. Der Druck im Kondensationsgefäß wird mit einem Manometer M kontrolliert, um den Beginn der Kondensation von Neon betrachten zu können. Zum Verdampfen des Wasserstoffs nach der Trennung und zum Auftauen des festen Neons ist K mit einer Heizwicklung H versehen.

Nachdem zuerst der Gegenströmer und das Kondensationsgefäß mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt wurden, wird Wasserstoff in D eingefüllt und gleich-

zeitig aus der Druckflasche das Gemisch eingeleitet, das in G durch den verdampfenden Wasserstoff vorgekühlt wird. Sobald K die Temperatur des Wasserstoffs angenommen hat, beginnt die Kondensation des Neons, wie aus der Drucksenkung am Manometer M zu beobachten ist. Das Nachfüllen wird solange wiederholt, bis im Kondensationsgefäß der Flaschendruck von etwa 50 at erreicht ist. Um den Partialdruck des Neons weiter zu erniedrigen, pumpt man den Wasserstoff noch weiter ab, bis er erstarrt (11° K). Nun wird das Ventil V_4 geschlossen und das im Manometer befindliche neonhaltige Helium über V_5 abgepumpt. Anschließend wird V_4 geöffnet, und das in K befindliche reine Helium strömt unter eigenem Druck in ein Gasometer, wobei es Vorlagen mit glühendem CuO und P_2O_5 passiert, um etwa vorhandenen Wasserstoff zu entfernen. Da bei der ersten Kondensation das Gefäß K nur etwa zur Hälfte mit festem Neon gefüllt ist, kann der Trennprozeß wiederholt werden, ohne vorher das Neon auftauen zu müssen. Schließlich wird nach dem Abfüllen des Heliums K evakuiert und das feste Neon mit Hilfe der Heizung H aufgetaut, wobei V_5 geschlossen und V_6 geöffnet wird, so daß das reine Neon in ein zweites Gasometer abgefüllt werden kann.

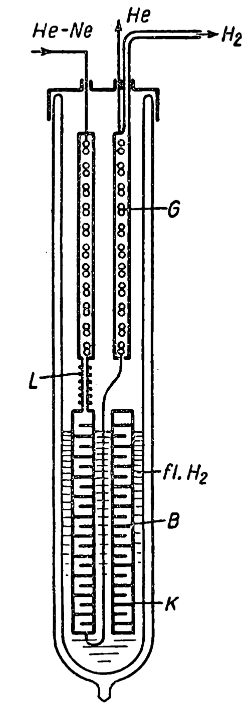


Abb. 375 Neon-Trennanlage

Der Trennprozeß kann mehrmals am Tage durchgeführt werden und liefert 250 bis 300 l reines Helium, wozu 8 bis 13 l flüssigen Wasserstoffs benötigt werden.

Aus eigenen Versuchen, ein Helium-Neon-Gemisch durch direkte Verflüssigung in dem in Abb. 367 gezeigten Apparat an Helium stark anzureichern, kann geschlossen werden, daß auf diese Weise der Heliumgehalt auf 70–80% erhöht werden kann. Nach dem von KOEPPE (*560*) konstruierten I-T-Diagramm ist bei einem Druck von 170 at und einer Vorkühltemperatur von 62° K ein theoretischer Verflüssigungsgrad von 34% zu erwarten, der jedoch infolge der bei der Entmischung von gasförmigem Helium und flüssigem Neon auftretenden Entmischungswärme auf 24% erniedrigt wird. Aus der Formel für diese Entmischungswärme

$$Q_m = -\,n\,T\,R\,[c_{\mathrm{He}} \ln c_{\mathrm{He}} + (1 - c_{\mathrm{He}}) \ln (1 - c_{\mathrm{He}})] \tag{6/63}$$

(c_{He} stellt die Molkonzentration des Heliums dar) geht hervor, daß bei diesem Trennversuch Q_m zunächst anwächst, für $c_{\mathrm{He}} = 0{,}5$ ein Maximum erreicht und mit zunehmendem Heliumgehalt wieder abnimmt. Die auf das Gemisch bezogene Ausbeute an flüssigem Neon wird mit zunehmendem Heliumgehalt sowohl infolge der zunächst anwachsenden Entmischungswärme als auch wegen des abnehmenden Neongehaltes ständig geringer, wenn man den Versuch im geschlossenen Kreislauf ausführt. Unter Berücksichtigung von Q_m und der praktisch auftretenden Verluste in den Gegenströmern findet man eine optimale Anreicherung des Heliums auf 70–80%.

Dieses stark angereicherte Gemisch wird kontinuierlich unter einem Druck von etwa 6 at durch die in Abb. 375 dargestellte Trennapparatur geschickt. Diese besteht aus dem Trenngefäß K, das mit Kondensationsböden B aus dünnem Kupferblech versehen ist und das von oben einströmende Gemisch zwingt, bei der Temperatur von abgepumptem Wasserstoff das Neon in fester Form abzuscheiden. In einem Gegenströmer G wird der eintretende Gasstrom sowohl durch das rückkehrende Helium als auch durch den verdampfenden Wasserstoff vorgekühlt. Um ein Einfrieren der zum Kondensationsgefäß führenden Leitung L zu verhindern, ist diese elektrisch beheizbar. Bei passender Durchsatzmenge wird das Neon vollkommen auf den Blechen B ausgeschieden und kann nach Beendigung der Trennung abgefüllt werden. Der Verbrauch an flüssigem Wasserstoff ist bei diesem kontinuierlichen Verfahren noch geringer als beim MEISSNERschen Verfahren, da dieser nur die Kondensation des Neons und die dabei abzuführende Entmischungswärme zu decken hat.

Sehr *reines Helium* mit einer Reinheit von 10^{-10} erhält man in kleineren Mengen nach BIONDI (*75*), wenn man unterhalb des λ-Punktes bei 2,19° K die Eigenschaft der Superfluidität zu Hilfe nimmt. An einem Ende eines Pyrexrohres wird ein 5 mm langer Platindraht eingeschmolzen und das Rohr an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen. Taucht man das Rohr in flüssiges Helium, so wird unterhalb des λ-Punktes diese Einschmelzung für das superfluide Helium durchlässig; nur dieses sammelt sich in dem Pyrexröhrchen und wird in kurzen Zeitabständen oberhalb von 4,2° K in das Vorratsgefäß verdampft. Alle Verunreinigungen werden von diesem „Superleck“ zurückgehalten.

Das für die Berechnung von Verflüssigern benötigte Temperatur-Entropie-Diagramm des Heliums wurde von KEESOM und KEESOM (*521*) berechnet; das neueste, von KEESOM, BIJL und MONTÉ (*515*) entworfene log T-S-Diagramm ist in Abb. 236 wiedergegeben und besitzt gegenüber dem linearen Diagramm nach KEESOM und HOUTHOFF (*518*) den Vorteil, daß die einzelnen Größen innerhalb des Sättigungsgebietes genauer abgelesen werden können.

Genaue Messungen des JOULE-THOMSON-Effektes stammen von ZELMANOV (*1007*) und wurden ausführlich in § 4.64 und 4.65 erwähnt.

6.62 *Heliumverflüssigung nach dem LINDE-Verfahren*

Bereits bei der Behandlung der Wasserstoffverflüssigung in § 6.52 wurde darauf hingewiesen, daß eine Verflüssigung mit Hilfe des JOULE-THOMSON-Effektes nur möglich ist, wenn am „warmen“ Ende des letzten Gegenströmers eine positive Differenz zwischen der Enthalpie des rückkehrenden, entspannten Gases und dem Hochdruckgas vorhanden ist. Da die Inversionskurve des differentiellen JOULE-THOMSON-Effektes von Helium bei Normaldruck etwa einer Temperatur von 26° K entspricht, wird zur Verflüssigung ein Vorkühlbad mit flüssigem Wasserstoff benötigt.

Die prinzipielle Anordnung eines Heliumverflüssigers unter Ausnutzung des JOULE-THOMSON-Effektes ist in Abb. 376 dargestellt. Sie besteht aus dem Gegenströmer G_1, einem Vorkühlbad K_1 mit flüssigem Stickstoff, Luft oder Sauerstoff, dem Gegenströmer G_2, dem mit siedendem Wasserstoff beschickten Kühler K_2 und dem Verflüssigungsgegenströmer G_3, an dessen Ausgang das

Hochdruckgas im Drosselventil V auf etwa Normaldruck entspannt wird. Nimmt man an, daß am warmen Ende von G_3 die Temperaturen T_6 und $T_{6'}$ der Siedetemperatur des Wasserstoffvorkühlers K_2 entsprechen, was einen idealen Kühler und einen verlustlosen Wärmeaustauscher voraussetzt, so findet man nach Gleichung (6/61) den Verflüssigungsgrad zu

$$\varepsilon = \frac{\dot{i}_{6'} - \dot{i}_6}{\dot{i}_{6'} - \dot{i}_{8''}}. \qquad (6/64)$$

Eine optimale Flüssigkeitsausbeute ergibt sich, wenn der Hochdruck p_1 bei der gewählten Vorkühltemperatur dem Inversionspunkt entspricht; in Tabelle 101 sind für verschiedene Temperaturen die Inversionsdrücke angegeben.

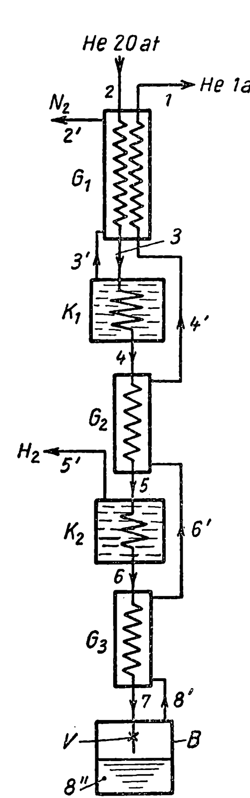


Tabelle 101 Inversionsdrücke für Helium

T (°K)	p_1 (at)
15	31,5
14	30
13	27,5
12	25
11	22,5
10	20

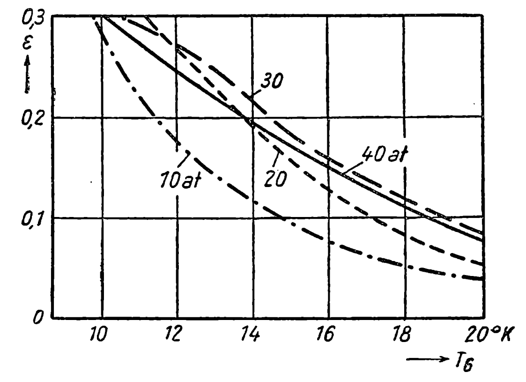


Abb. 377 Flüssigkeitsausbeute bei der Heliumverflüssigung

Abb. 376 Heliumverflüssigung nach dem LINDE-Verfahren

In Abb. 377 sind für verschiedene Anfangsdrücke p_1 und Entspannung auf $p_0 = 1$ at nach Gleichung (6/64) die Flüssigkeitsausbeuten abhängig von der Vorkühltemperatur dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, daß bei relativ hohen Vorkühltemperaturen T_6 der optimale Druck bei 30 at liegt, für tiefere Werte zweckmäßig zu 20 at gewählt werden muß. Die in Abb. 377 dargestellten, aus dem T-S-Diagramm errechneten theoretischen Ausbeuten werden durch die

Wärmeaustauschverluste des Gegenströmers G_3 verringert; man definiert den Wirkungsgrad η des Austauschers durch die Beziehung

$$\eta = \frac{T_{6'} - T_8}{T_6 - T_8}. \tag{6/65}$$

Diese Gleichung wird bei der Berechnung eines Verflüssigers zur Bestimmung der Temperatur $T_{6'}$ des rückkehrenden Gases benutzt, wobei für gute Austauscher $\eta = 0{,}96$ angenommen werden kann.

In ähnlicher Weise wie in § 6.52 lassen sich für die einzelnen in Abb. 376 dargestellten Wärmeaustauscher die Enthalpiebilanzen aufstellen. Diese lauten:

Gegenströmer G_1: $$i_2 - i_3 = (i_1 - i_{4'})(1 - \varepsilon) + (i_{N2'} - i_{N3'}) \cdot \mu_N, \tag{6/66}$$

Vorkühler K_1: $$i_3 - i_4 = (i_{N3'} - i_{N4})\,\mu_N, \tag{6/67}$$

Gegenströmer G_2: $$i_4 - i_5 = (1 - \varepsilon)(i_{4'} - i_{6'}), \tag{6/68}$$

Vorkühler K_2: $$i_5 - i_6 = (i_{H5'} - i_{H6})\,\mu_H, \tag{6/69}$$

Gegenströmer G_3: $$i_6 - i_7 = (1 - \varepsilon)(i_{6'} - i_{8'}), \tag{6/70}$$

Drosselung: $$i_7 = i_8 = \varepsilon \cdot i_{8''} + (1 - \varepsilon)\, i_{8'}. \tag{6/71}$$

In diesen Beziehungen werden mit i_H bzw. i_N die Enthalpiewerte des zur Vorkühlung benutzten Wasserstoffs bzw. Stickstoffs bei den entsprechenden Gleichgewichtstemperaturen und mit μ_H bzw. μ_N die pro kg Heliumgas im Kreislauf verdampften Mengen an Wasserstoff bzw. Stickstoff bezeichnet. Die Frage, ob der Wärmeinhalt der verdampfenden Vorkühlflüssigkeiten in Mehrfachgegenströmern (wie in G_1) zur Vorkühlung des ankommenden Hochdruckgases verwendet werden soll, hängt sowohl von den Vorkühlmengen μ_N und μ_H als auch von der Gesamtleistung des Verflüssigers ab. In kleinen Anlagen, bei deren Konstruktion Wert auf Einfachheit gelegt wird, verzichtet man meist auf diese Möglichkeit.

6.63 *Ausgeführte Heliumverflüssiger*

Der von KAMERLINGH ONNES in Leiden konstruierte Heliumverflüssiger (*491*) wurde im Jahre 1919 umgebaut (*495*) und mit verschiedenen Verbesserungen versehen. Sein Aufbau entspricht etwa der schematischen Darstellung in Abb. 376. Bei einer Durchsatzmenge von 12 m³/h = 2,03 kg/h und einem Druck von $p_1 = 20$ at wurden stündlich 0,27 kg = 1,75 l verflüssigt, was einem Verflüssigungsgrad von $\varepsilon = 0{,}13$ entspricht. Der theoretische *Arbeitsaufwand* setzt sich aus der Kompressionsarbeit, der Verflüssigungsarbeit zur Herstellung von μ_N kg flüssigen Stickstoffs bzw. μ_H kg flüssigen Wasserstoffs und der Kompressionsarbeit zum Abpumpen der beiden Vorkühlbäder zusammen. Man findet eine theoretisch minimale Arbeit von etwa 2,0 kWh/kg, die in der Praxis einschließlich der zum Vorkühlen benötigten Mengen an Stickstoff bzw. Wasserstoff mit 25 zu multiplizieren ist.

Der von MEISSNER (*628*) in der PTR im Jahre 1926 konstruierte Verflüssiger benutzt im ersten Vorkühler K_1 normalsiedende flüssige Luft, die im Gegenströmer G_1 zur Vorkühlung des eintretenden Hochdruckgases dient. Der von einer Pumpe abgesaugte flüssige Wasserstoff im Vorkühler K_2 wird im Gegensatz zu Abb. 376 ebenfalls bis zur Erwärmung auf Zimmertemperatur ausgenutzt, indem er sowohl den Gegenströmer G_2 von außen kühlt als auch im Gegenströmer G_3, der aus drei ineinandergesteckten Rohren besteht, im äußeren Rohr seine Enthalpie an das Hochdruckgas abgibt.

Bei einem Durchflußvolumen von 10 m³/h liefert dieser gegenüber der Leidener Anlage verbesserte Verflüssiger stündlich etwa 2,5 bis 3 l flüssiges Helium, was einem Verflüssigungsgrad von $\varepsilon = 0{,}19$ entspricht. Zum Abkühlen der Apparatur sind etwa 3 l flüssige Luft und 2 l flüssigen Wasserstoffs erforderlich; im stationären Betrieb werden etwa 6 l flüssiger Luft und 5 l flüssigen Wasserstoffs zur Herstellung von einem Liter flüssigen Heliums benötigt.

In den letzten Jahren sind verschiedene kleine und mittlere Heliumverflüssiger in der Literatur veröffentlicht worden, deren Wärmeaustauscher sorgfältig berechnet sind und bei denen die erforderlichen Mengen an Luft und Wasserstoff für die Vorkühlbäder relativ gering sind. In Abb. 378 ist schematisch ein JOULE-THOMSON-Verflüssiger dargestellt, der von DASH, COOK, ZEMANSKY und BOORSE (*191*) entworfen wurde. Dieser für die Verflüssigung von 1 l/h entworfene Apparat besteht aus drei Gegenströmern G_1, G_2 und G_3, die zur Vermeidung von thermischen Verlusten in evakuierten Metallgefäßen untergebracht sind. Der mit flüssigem Stickstoff betriebene Vorkühler K_1 enthält eine kleine Reinigungsbombe R mit Aktivkohle; der verdampfende Stickstoff dient zur Vorkühlung des ankommenden Hochdruckgases in G_1. Der letzte Gegenströmer befindet sich zusammen mit dem Verflüssigungsgefäß B ebenfalls im Vakuum und wird von einem DEWAR-Gefäß D umgeben, das mit flüssigem Wasserstoff gefüllt ist. Der bei 14° K abgepumpte Wasserstoff wird nicht weiter zur Vorkühlung des Heliums ausgenutzt.

Abb. 378 JOULE-THOMSON-Heliumverflüssiger

Die für die einzelnen Gegenströmer vorzusehenden Rohrlängen wurden unter Berücksichtigung des durch Gleichung (6/65) definierten Wirkungsgrades η nach § 5.722 berechnet und die Rohrdurchmesser derart bemessen, daß der Druckverlust besonders auf der Niederdruckseite 0,1 at nicht überschreitet. In der folgenden Tabelle 102 sind die Dimensionen, Temperaturen und Druckverluste für die einzelnen Wärmeaustauscher zusammengestellt.

Der Verflüssiger erzeugt bei einem Gasdurchsatz von 0,28 g/s = 5,6 m³/h stündlich 1,2 l flüssiges Helium, was einem Verflüssigungsgrad von $\varepsilon = 0{,}15$ entspricht.

Tabelle 102

	G_1	K_1	G_2	K_2	G_3
Außendurchmesser des Außenrohres (mm)	9,5	4,8	8,0	4,8	8,0
Außendurchmesser des Innenrohres (mm)	6,4		4,8		4,8
Windungsdurchmesser (mm)	152	90	83	90	83
Gaseintrittstemperatur am warmen Ende (°K)	293	182	78	31	14,1
Gasaustrittstemperatur am warmen Ende (°K)	291		76		13,6
Gaseintrittstemperatur am kalten Ende (°K)	182	78	31	14,1	7,0
Gasaustrittstemperatur am kalten Ende (°K)	77		13,6		4,4
Länge (m)	3,65	1,22	4,6	1,22	6,1
Eingangsdruck (at)	20	20	20	20	20
Austrittsdruck (at)	1		1,1		1,2
Druckverlust für Gaseintritt (at)	0,44	0,003	0,11	0,0006	0,021
Druckverlust im Rückstrom (at)	0,07		0,10		0,019
Wirkungsgrad	0,99		0,968		0,96

Von HERCUS und WHITE (*400*) wird ein leicht herstellbarer Verflüssiger beschrieben, der bei einem Ansaugvolumen des Kompressors von 7 m³/h 1,2 l flüssiges Helium erzeugt. Dieser enthält drei Gegenströmer G_1, G_2 und G_3, von denen der letzte sich in Vakuum befindet, ferner einen Vorkühler K_1 in flüssigem Sauerstoff und einen zweiten, K_2, in abgepumptem Wasserstoff. Zur besseren Ausnutzung des bei 15° K abgepumpten Wasserstoffs umspült dessen Dampf den Gegenströmer G_2, wie aus Abb. 379 hervorgeht. Der Apparat besteht aus zwei DEWAR-Gefäßen, die das Sauerstoffbad und den eigentlichen Verflüssiger enthalten.

Der in Abb. 379 dargestellte Verflüssiger enthält in einem DEWAR-Gefäß D von 10 cm Innendurchmesser und 70 cm Höhe den Metallvakuumbehälter A mit dem Gegenströmer G_3, dem Drosselventil V und ist am unteren Ende mit einem birnenförmigen Glasgefäß B verschmolzen. Das verflüssigte Helium sammelt sich in einem zweiten Glasgefäß C, das am Neusilberrohr R befestigt ist, in das die Rückstromleitung und der Drosselaustritt endigen. Das äußere DEWAR-Gefäß ist mit Wasserstoff gefüllt, in den auch die Vorkühlwendel K_2 taucht; der oben abgepumpte Dampf kühlt von außen den Gegenströmer G_2. Zum Überfüllen des Heliums dient der Metallvakuumheber H, durch dessen Außenrohr ferner A und B evakuiert werden. Um den Verflüssigungsvorgang verfolgen zu können, ist mit dem Expansionsventil V ein kleines Gasthermometergefäß von 1 cm³ Inhalt verlötet. In Tabelle 103 sind für die einzelnen Wärmeaustauscher die Dimensionen zusammengestellt.

Tabelle 103

Wärmeaustauscher		Material	Außendurchmesser (mm)	Wandstärke (mm)	Länge (m)
G_1	Innenrohr	Kupfer	5,23	0,72	—
	Außenrohr	Kupfer	8,83	0,92	—
K_1		Kupfer	3,2	0,4	—
G_2	2 Innenrohre	Kupfer	2,4	0,45	2,8
	Außenrohr	Kupfer-Nickel	6,3	0,65	
K_2		Kupfer	3,2	0,4	2,6
G_3	2 Innenrohre	Kupfer	2,4	0,45	2,2
	Außenrohr	Kupfer-Nickel	6,3	0,65	

Der Verbrauch von flüssigem Wasserstoff beträgt 1,5 l/l flüssiges Helium; die zur Vorkühlung der Gefäße und Auffüllen des DEWAR-Gefäßes benötigte Menge ist etwa 5 l.

Von AMBLER (*15*) wurde ein kleiner Heliumverflüssiger konstruiert (Abb. 380), der nur 270 cm³/h flüssiges Helium erzeugt und für Entmagnetisierungsversuche geeignet ist. Die Ansaugleistung des Kompressors beträgt 1,5 m³/h bei 16 at Hochdruck; zur Abscheidung des Öls ist ein mit flüssiger Luft gekühlter Reiniger vorgesehen.

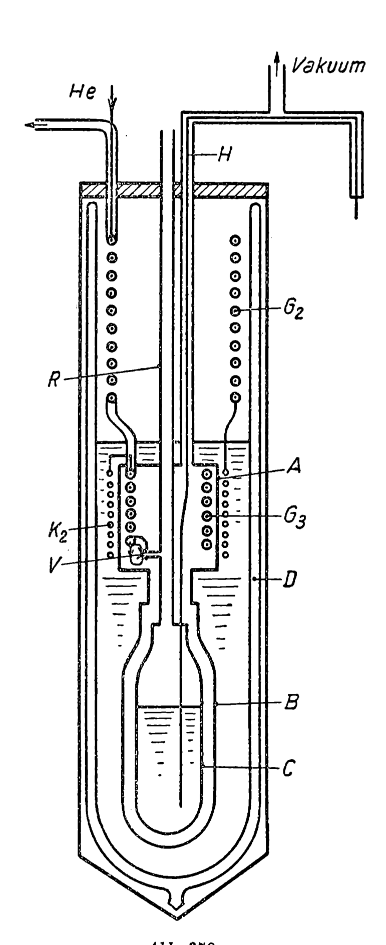
Dieser kleine Verflüssiger unterscheidet sich in zweifacher Hinsicht von denen, die bisher besprochen wurden. Das Hochdruckgas wird zuerst in normalsiedendem Wasserstoff im Kühler K_2 bei 20° K, anschließend im Kühler K_3 durch abgepumpten Wasserstoff bei 14° K vorgekühlt, wodurch zwar die Konstruktion etwas komplizierter wird, andrerseits zum Abpumpen eine Pumpe mit kleinerer Leistung verwendet werden kann. Der zweite Unterschied betrifft das Überhebern des verflüssigten Heliums in das Gefäß, in dem es auf niedrigere Temperatur abgepumpt werden soll.

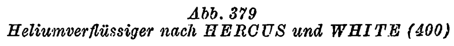
Das Hochdruckgas tritt in den Vorkühler K_1 ein, der in einem Messinggefäß A flüssigen Sauerstoff enthält und durch eine 2 cm starke Glaswollschicht isoliert wird. Der Gegenströmer G_2 besteht aus einem geraden Doppelrohr von nur 15 cm Länge, dessen Außenraum mit einer Drahtwendel versehen ist, um den Wärmeübergang des rückströmenden Gases zu erhöhen. Anschließend wird das Heliumgas in der Kühlwendel K_2 in normalsiedendem Wasserstoff und im Kühler K_3 bei abgepumptem Wasserstoff auf 14° K abgekühlt. Zu diesem Zweck ist innerhalb des Vakuumgefäßes B ein ringförmiger Behälter C (200 cm³) angeordnet, der durch das Ventil V_1 mit flüssigem Wasserstoff gefüllt und über das Neusilberrohr R abgepumpt werden kann. Innerhalb von B ist der Gegenströmer G_3 und das Verflüssigungsgefäß E von 120 cm³ Inhalt angeordnet; die Entspannung des Heliums wird im Ventil V_2, das Abfüllen in das eigentliche Versuchsgefäß durch das Ventil V_3 vorgenommen. Der ganze Verflüssiger ist in einem DEWAR-Gefäß D untergebracht, dessen unteres Ende verjüngt ist, um das Versuchsgefäß innerhalb des Magnetspaltes unterbringen zu können.

In Tabelle 104 sind die Abmessungen der einzelnen Wärmeaustauscher zusammengestellt.

Tabelle 104

Austauscher	Material	Außendurchmesser (mm)	Wandstärke (mm)	Länge (m)
K_1	Kupfer	3,0	0,5	0,75
G_2 Innenrohr	Kupfer-Nickel	4,0	0,7	0,15
Außenrohr	Neusilber	6,0	0,1	0,15
K_2	Kupfer	2,5	0,5	1,00
K_3	Kupfer	2,0	0,5	0,90
G_3 Innenrohr	Kupfer	1,6	0,3	2,50
Außenrohr	Kupfer-Nickel	5,0	0,9	2,50




Abb. 379
Heliumverflüssiger nach HERCUS und WHITE (400)

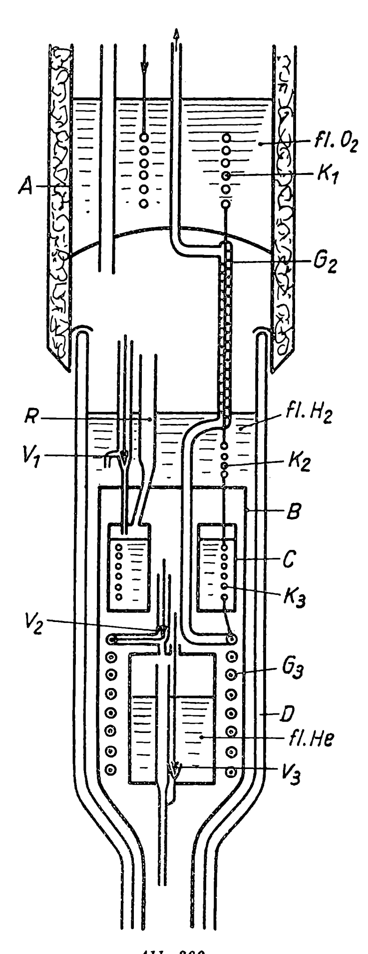


Abb. 380
Heliumverflüssiger nach AMBLER (15)

Zum Abkühlen des Verflüssigers mit flüssigem Wasserstoff werden etwa 2,5 l benötigt; im stationären Betrieb sind 0,9 l für die Verflüssigung von 100 cm³ erforderlich. Der Gesamtkreislauf dieser Anlage ist in Abb. 381 dargestellt. Zwischen den beiden Druckstufen des Kompressors *K* sind ein Wasserkühler *A* und eine Pufferflasche *F* vorgesehen. Das komprimierte Heliumgas gelangt über den Ölabscheider $Ö_1$ und die mit flüssiger Luft gekühlte Ölfalle $Ö_2$ in den mit Aktivkohle gefüllten Reiniger *R* und tritt in den Verflüssiger *V* ein. Der nichtverflüssigte Anteil strömt durch den Strömungsmesser M_1 in das Gasometer *G*

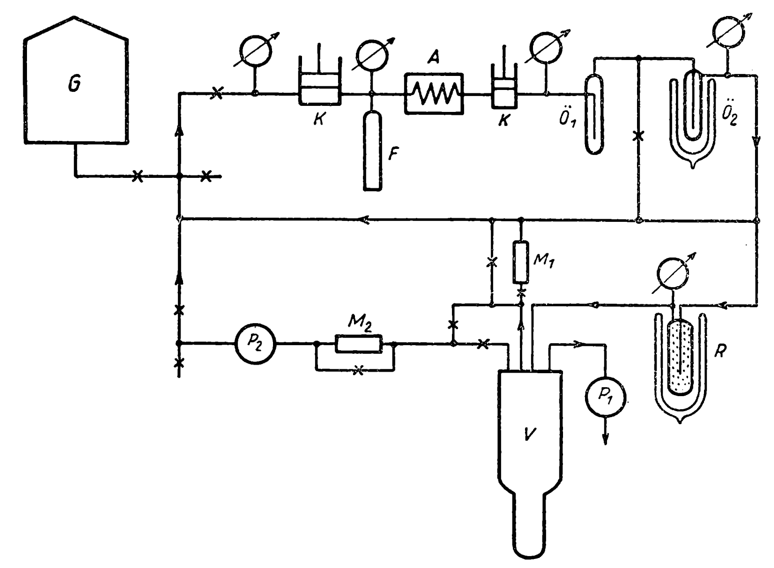


Abb. 381 Gesamtanlage des Heliumverflüssigers nach AMBLER

zurück. Zum Abpumpen des Wasserstoffbades ist eine Pumpe P_1 von etwa 2 m³/h Ansaugvolumen, zum Abpumpen des Heliumbades auf 1° K eine zweite Pumpe P_2 vorgesehen, die das Gas in das Gasometer zurückführt. Mit Hilfe des Strömungsmessers M_2 kann die abgepumpte Gasmenge kontrolliert werden.

Von PARKINSON (*717*) wurde ein kleiner Verflüssiger von 0,8 l Stundenleistung angegeben, der dem von HERCUS und WHITE konstruierten Apparat ähnlich und so eingerichtet ist, daß das Heliumgefäß auf 1,3° K abgepumpt werden kann.

Verschiedentlich werden Verflüssiger für Wasserstoff und Helium kombiniert, wobei das Überhebern des flüssigen Wasserstoffs und die damit verbundenen Verluste fortfallen. SPOENDLIN (*881*) beschreibt eine solche Anlage, die bei einem Ansaugvolumen von 21 m³/h 7 l flüssigen Wasserstoff erzeugt, der gleichzeitig zur Vorkühlung des Heliums vor dem letzten Gegenströmer verwendet werden kann. Bei einem Durchsatz von 25 Nm³/h und einem Druck von 38 at können stündlich 7 l flüssiges Helium hergestellt werden. Eine ähnliche Anlage, die von LACAZE und WEIL (*580*) konstruiert wurde, ist in Abb. 382 dargestellt.

Der Wasserstoffverflüssiger besteht aus dem Dreifachgegenströmer G_1, der durch den bei 64° K abgepumpten Stickstoff des Vorkühlers K_1 gekühlt wird. Das auf 140 at komprimierte Gas gelangt in die mit Aktivkohle gefüllte Bombe B_1, wird dort auf 64° K abgekühlt und nach Passieren des zweiten Gegenströmers G_2 im Ventil V_1 auf etwa 1 at entspannt. Das Verflüssigungsgefäß K_2 für Wasserstoff dient gleichzeitig zur Vorkühlung des Heliums, das ebenfalls in G_3, K_1, G_4 auf etwa 22° K vorgekühlt wird. In einem zusätzlichen Dampfkühler K_3, der an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist und über das Ventil V_2 mit flüssigem Wasserstoff beschickt wird, kann das Helium auf 15° K abgekühlt werden und verflüssigt sich im Ventil V_3, nachdem es den Gegenströmer G_6 durchflossen hat. Durch eine automatische Regeleinrichtung wird sowohl das Flüssigkeitsniveau in K_2 als auch der Dampfdruck in K_3 konstant gehalten.

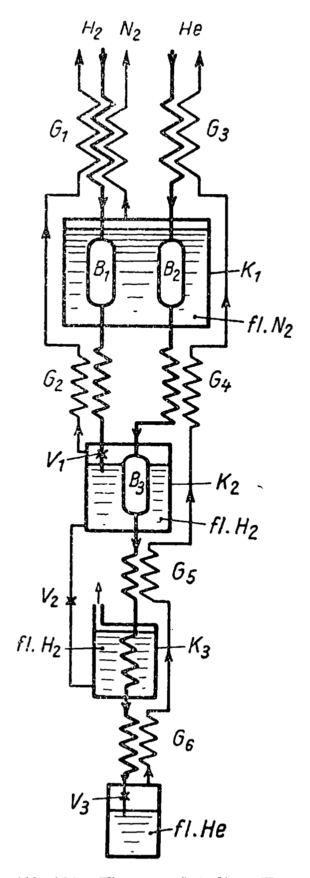


Abb. 382 Wasserstoff-Helium-Verflüssiger nach LACAZE und WEIL

Die Anlage liefert stündlich 11 l flüssigen Wasserstoff oder 7 l Helium und benötigt im ersten Fall 1,2 l flüssigen Stickstoff pro Liter flüssigen Wasserstoffs, im zweiten Fall 2 l pro Liter flüssigen Heliums.

Dasselbe Prinzip wurde bereits von Rollin (*795*), Ashmead (*30*) und Chester und Jones (*138*) verwirklicht, die ebenfalls Helium in einer Kaskade verflüssigten. Chester und Jones benutzten flüssigen Sauerstoff zur Vorkühlung auf 62° K und betrieben den Wasserstoffkreislauf aus einer Hochdruckflasche, die bis 35 at ausgenutzt werden konnte. Zur Vorkühlung dieses kleinen Apparates bis auf 4,2° K werden 400 l Wasserstoff von Normaldruck gebraucht, pro 10 cm³ flüssigen Heliums 35 l und weitere 40–50 l/h zur Deckung der Verdampfungsverluste benötigt. Die Flüssigkeitsausbeute beträgt 150 cm³/h ($\varepsilon = 0{,}11$); etwa 5 cm³ Helium verdampfen stündlich im laufenden Betrieb. Dieser Verflüssiger besitzt infolge seiner kleinen Wärmekapazität eine kurze Anfahrzeit und liefert bereits nach 32 min das erste flüssige Helium, das Vorkühlen der warmen Apparatur mit eingerechnet.

Größere Verflüssiger werden von Weil (*966*) und Daunt und Johnston (*196*) beschrieben. Letzterer liefert pro Stunde 7,5 l flüssiges Helium und verbraucht 1,3 l flüssigen Wasserstoff pro Liter flüssigen Heliums.

Der im Kamerlingh Onnes-Laboratorium in Leiden aufgestellte große Verflüssiger mit einer Leistung von 20 l/h verzichtet vollkommen auf eine Vorkühlung durch flüssige Luft oder Stickstoff, sondern führt dem Apparat das Gas

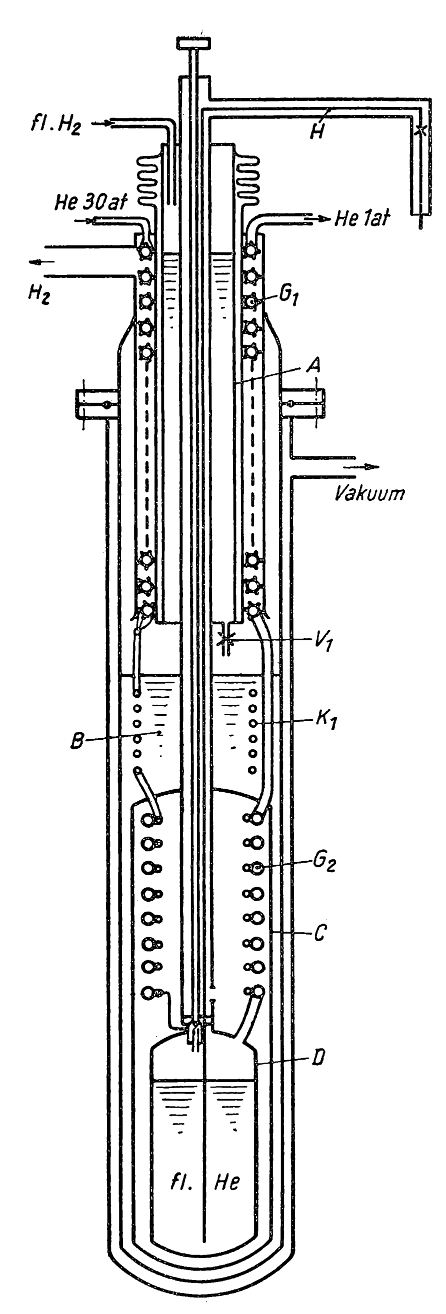


Abb. 383 Heliumverflüssiger in Leiden

bereits auf etwa 22° K vorgekühlt zu. Die ganz in Metall ausgeführte Anlage ist etwas vereinfacht in Abb. 383 dargestellt. Das mit einem Druck von 30 at eintretende Gas durchströmt den Gegenströmer G_1, der aus 5 Hochdruckleitungen besteht, die mit dem Niederdruckrohr außen verlötet sind. Von außen wird G_1 durch den abgepumpten Wasserstoff im Kreuzstrom gekühlt. Der in das zylindrische Gefäß A gefüllte Wasserstoff wird durch ein Ventil V_1 auf den Abpumpdruck von 120 Torr entspannt und fließt in den Vorkühler B, der außen durch einen Vakuummantel thermisch isoliert ist. Das Heliumgas durchströmt die Vorkühlwendel K_1, tritt in den Gegenströmer G_2 ein, der sich in einem evakuierten Gefäß C befindet, und wird im Ventil V_2 entspannt, wobei es sich zum Teil verflüssigt. Das Sammelgefäß D für das flüssige Helium ist durch einen zweifachen Vakuummantel nach außen isoliert; es faßt etwa 2 Liter und kann durch den Vakuumheber H entleert werden.

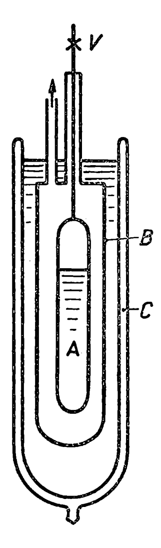


Abb. 384 Expansionsverfahren nach SIMON

Der fünfstufige Heliumkompressor mit Zwischenkühlung saugt in der Stunde 120 m³ aus einem Gasometer von 2 m³ Inhalt an; der Wasserstoffverbrauch beträgt 1,3 l/l flüssiges Helium. Pro Liter Helium sind für diese große Anlage 10,6 kWh aufzuwenden.

6.64 *Heliumverflüssigung durch einmalige Expansion*

Im Jahre 1932 hat SIMON (*858*) ein Verfahren angegeben, nach dem man mit einfachen Hilfsmitteln kleinere Mengen Helium verflüssigen kann. Die in Abb. 384 dargestellte Versuchsanordnung besteht aus einem druckfesten Metallbehälter A, der bei Versuchsbeginn mit gasförmigem Helium von 100 bis 200 at Druck gefüllt wird. Dieses Expansionsgefäß ist von einem Vakuummantel B umgeben, der mit Heliumgas von niedrigem Druck gefüllt ist und sich in einem Flüssigkeitsbad C von flüssigem Wasserstoff befindet. Um eine möglichst niedrige Ausgangstemperatur zu erreichen, wird das Bad auf 12 bis 14° K abgepumpt. Nachdem A auf den Ausgangsdruck aufgepumpt ist und die Kompressionswärme durch den Mantel B an das Wasserstoffbad abgeführt wurde, wird B evakuiert und damit A thermisch isoliert. Nun wird das Expansionsventil V geöffnet, wobei sich das Gas plötzlich ausdehnt und gegen den Außendruck Arbeit leistet. Dadurch kühlt es sich ab und verflüssigt sich zu einem Teil. Die Flüssigkeitsmenge wird um so größer, je höher der Anfangsdruck und je tiefer die Vorkühltemperatur gewählt werden.

Da dieser Vorgang isentropisch vor sich geht, muß die Entropie S_1 des Anfangszustandes gleich sein der Entropie S_2 nach der Verflüssigung. Bezeichnet man mit V das Volumen des Expansionsbehälters A, mit s_1 und v_1 die spezifische Entropie und das spezifische Volumen des Heliums bei der Vorkühltemperatur T_1 und dem Druck p_1, so gilt

$$S_1 = \frac{V}{v_1} s_1 + G \int_{T_0}^{T_1} \frac{c_v}{T} \, dT, \tag{6/72}$$

wobei G das Behältergewicht und c_v dessen spezifische Wärme bedeuten. Nach der Expansion enthält das Gefäß $x \cdot V$ cm³ flüssiges Helium vom spezifischen Volumen v_2'', der spezifischen Entropie s_2'' und $(1 - x)\ V$ cm³ gesättigten Heliumdampf mit den entsprechenden Werten v_2' und s_2', während die restliche Gasmenge entwichen ist und bei der Außentemperatur T_0, dem Druck $p_0 = 1$ at ein spezifisches Volumen v_0 und die Entropie s_0 annimmt. Die Gesamtentropie S_2 setzt sich demnach zusammen aus

$$S_2 = x \frac{V}{v_2''} s_2'' + (1 - x) \frac{V}{v_2'} s_2' + \left[\frac{V}{v_1} - \frac{V}{v_2''} x - \frac{V}{v_2'} (1 - x)\right] s_0 + G \int_{T_0}^{T_2} \frac{c_v}{T} \, dT. \tag{6/73}$$

Die Temperatur T_2 entspricht der Siedetemperatur des flüssigen Heliums unter Normalbedingungen; der Expansionsbehälter muß ebenfalls auf diese Temperatur abgekühlt werden. Durch Gleichsetzen der Gleichungen (6/72) und (6/73)

und Division mit V findet man schließlich den Volumenanteil x, den das verflüssigte Helium einnimmt, zu

$$x = \frac{\frac{s_0 - s_1}{v_1} - \frac{s_0 - s_2'}{v_2'} - k \int\limits_{T_2}^{T_1} \frac{c_v}{T} \, dT}{\frac{s_0 - s_2''}{v_2''} - \frac{s_0 - s_2'}{v_2'}}, \qquad (6/74)$$

wobei $G = k \cdot V$ gesetzt wurde und der Wärmeinhalt des Behälters durch Integration des temperaturabhängigen Ausdrucks $\frac{c_v}{T}$ in den Grenzen T_1 und T_2 gefunden wird. Die durch diese Beziehung gegebene „ideale" Ausbeute x wird wegen der thermischen Verluste und anderer Irreversibilitäten *nicht* erreicht, doch lassen sich daraus einige Schlußfolgerungen ziehen. Mit abnehmender Vorkühltemperatur T_1 werden v_1 und s_1 kleiner, wodurch die Flüssigkeitsausbeute erhöht wird; im gleichen Sinn wirkt sich eine Vergrößerung des Anfangsdruckes p_1 aus. Ferner ist aus Gleichung (6/74) ersichtlich, daß mit zunehmendem Gewicht und spezifischer Wärme des Behälters A die Ausbeute verringert wird. Für die Konstruktion des Expansionsbehälters eignen sich demnach Metalle, deren DEBYE-Temperatur relativ groß ist (Kupfer, Platin, Eisen und Stahl) und die bereits oberhalb von 20° K einen starken Abfall der spezifischen Wärme (vgl. § 3.292) aufweisen. Ferner soll die mechanische Festigkeit groß sein, um ein großes Volumen bei kleinem Bombengewicht, d.h. kleines k zu erhalten.

Als Material für das Expansionsgefäß werden gewöhnlich Kupfer oder legierte Stähle verwendet, deren Festigkeitseigenschaften besonders bei tiefen Temperaturen günstig sind. Nach Untersuchungen von DE HAAS und HADFIELD (*362*) und COOLINS, EZEKIEL, SEPP und RIZIKA (*162*) nimmt die Festigkeit einiger Werkstoffe bei tiefen Temperaturen beträchtlich zu, ohne dabei spröde zu werden. Das trifft vor allem auf *austenitische rostfreie Stähle* und auch auf *Kupfer* zu.

Aus Gleichung (6/74) ist zu entnehmen, daß unterhalb eines bestimmten Anfangsdruckes bzw. oberhalb einer gewissen Vorkühltemperatur T_1 flüssiges Helium *nicht* entsteht, da der Zähler Null oder negativ wird. Dieser qualitative Verlauf der Verflüssigungskurven ist in Abb. 385 wiederzufinden, in der die Größe x in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_1 und der Vorkühltemperatur nach Versuchen von SIMON (*858*) aufgetragen ist. Daraus geht hervor, daß bereits für $p_1 = 100$ at und $T_1 = 14°$ K mehr als ein Viertel des Expansionsgefäßes mit flüssigem Helium gefüllt wird. Bei höheren Drücken und Abkühlen unterhalb des Tripelpunktes von Wasserstoff erhält man Ausbeuten von 100% und mehr, was damit zusammenhängt, daß die Dichte des komprimierten gasförmigen Heliums etwa das 1,6fache der des flüssigen Heliums beträgt.

Die Versuche haben ergeben, daß die Expansionszeit je nach der abzukühlenden Wärmekapazität zwischen 5 und 30 min zu wählen ist. Das in Abb. 384 außerhalb des Verflüssigers angeordnete Expansionsventil V kann auch unmittelbar am Expansionsgefäß angebracht werden und ermöglicht die Ausnutzung des JOULE-THOMSON-Effektes bei der Entspannung.

ITTERBEEK (*455*) beschreibt einen Expansionsverflüssiger, dessen Druckbehälter von 150 cm³ Inhalt aus *Kupfer* besteht und bei den Ausgangsbedingungen $T_1 = 14{,}6°\,K$, $p_1 = 80$ at eine Ausbeute von 40% ergibt, während nach dem SIMONschen Diagramm (Abb. 385) nur 20% verflüssigt werden sollten. Ein zweiter Verflüssiger, der vereinfacht in Abb. 386 dargestellt ist, besteht aus dem Expansionsgefäß A aus Kupfer, das an einem zentralen Rohr R befestigt ist und mit einem kleinen Vorkühlgefäß B versehen ist, in dem der feste Wasserstoff abgepumpt wird. Unterhalb von A ist ein kleines DEWAR-Gefäß C angebracht, in dem flüssiges Helium durch Vorkühlen an A kondensiert werden

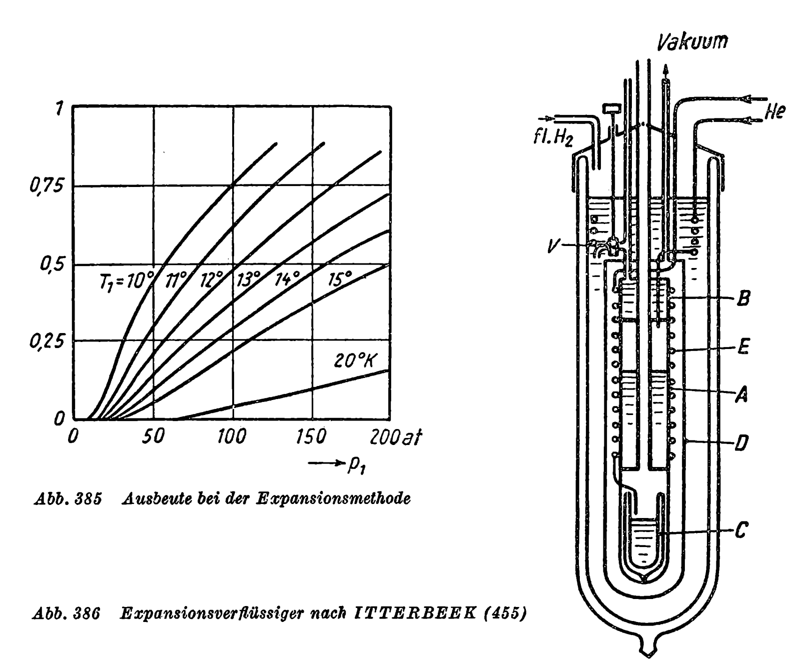


Abb. 385 Ausbeute bei der Expansionsmethode

Abb. 386 Expansionsverflüssiger nach ITTERBEEK (455)

kann. Durch den Vakuummantel D, der sich in einem Bad von normalsiedendem flüssigem Wasserstoff befindet, wird A gegen Wärmeverluste thermisch isoliert. Mit Hilfe eines Ventils V kann das Vorkühlgefäß B aus dem Wasserstoffbad gefüllt werden. Nach erfolgter Expansion, die eine Ausbeute von etwa 50% des Bombeninhalts liefert, wird Heliumgas bei einem Druck von 1,5 at durch die Kühlwendel E, die mit A verlötet ist, geleitet und in C kondensiert. Auf diese Weise können pro Versuch etwa 30 cm³ Helium in diesem kleinen DEWAR-Gefäß hergestellt werden.

In ähnlicher Weise wurde von COOKE, ROLLIN und SIMON (*166*) und SCOTT und COOK (*844*) mit Hilfe kleinerer Expansionsverflüssiger flüssiges Helium außerhalb des eigentlichen Expansionsgefäßes in geringen Mengen erzeugt. Neuerdings hat CROFT (*175*) einen großen SIMON-Verflüssiger konstruiert, der, ausgehend von 95 at und 11° K, 1,2 l flüssiges Helium außerhalb des Verflüssi-

gers liefert. Der in Abb. 387 wiedergegebene Apparat enthält ein Expansionsgefäß *A* von 2 l Inhalt und 2,2 kg Gewicht aus *Vibrak-Stahl*, das Vorkühlgefäß *B*, das mit flüssigem Wasserstoff gefüllt wird und über die Leitung *L* auf 11° K abgepumpt werden kann, und einen Vakuummantel *C* zur thermischen Isolation. Innerhalb von *C* ist ein Gegenströmer *G* angeordnet, in dem das zuströmende Heliumgas durch den abgepumpten Wasserstoff vorgekühlt werden

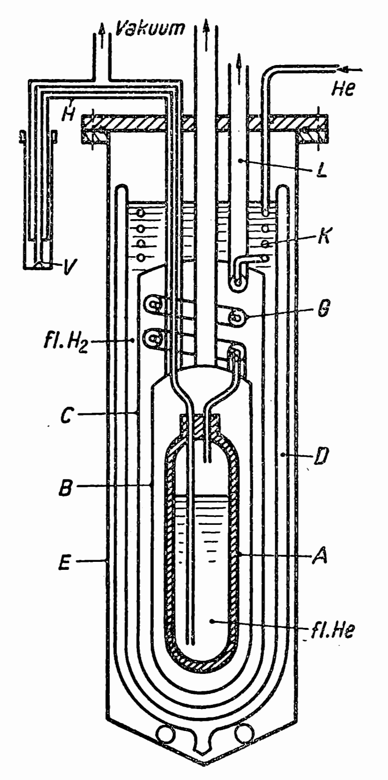
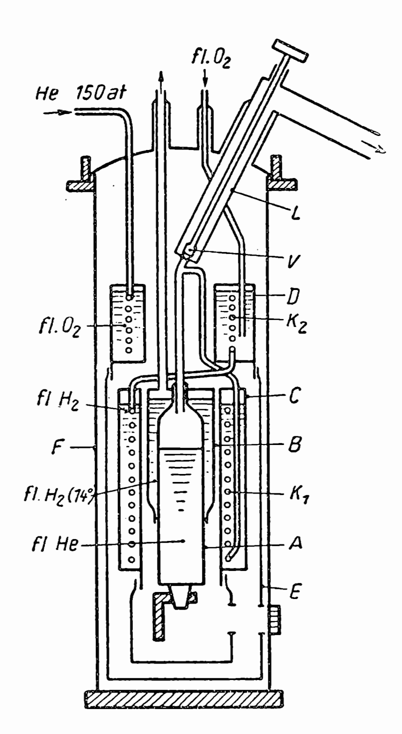


Abb. 387 Helium-Expansionsverflüssiger, nach CROFT (175)



Ab. 388 Expansionsverflüssiger von HILSCH

kann. In einer Kühlwendel *K* wird das Helium bereits auf etwa 20° K abgekühlt. Am Expansionsgefäß sind radiale Kupferstreifen angelötet, um den thermischen Kontakt mit dem festen Wasserstoff in *B* zu vergrößern. Nachdem in *A* nach der Expansion das Helium zu einem Teil verflüssigt worden ist, kann dieses durch einen Metallvakuumheber *H*, der während der Expansion durch ein Nadelventil *V* gesperrt ist, in einen Kryostaten übergefüllt werden. Der Apparat ist in einem DEWAR-Gefäß *D*, das mit flüssigem Sauerstoff gefüllt ist, untergebracht und wird von einem Metallbehälter *E* umgeben.

Zur Vorkühlung werden zunächst 20 l Sauerstoff benötigt; der Verbrauch an Wasserstoff für einen Versuch beträgt 5 l.

Von HILSCH (*414*) wurden kleinere SIMON-Verflüssiger in Ganzmetallausführung konstruiert, die leicht zerlegbar sind und in denen zugleich Untersuchungen im Temperaturbereich des flüssigen Heliums durchgeführt werden können (Abb. 388). Das zylindrische Expansionsgefäß A aus Kupfer ist vom Vorkühlgefäß B umgeben, in dem flüssiger Wasserstoff abgepumpt wird. Um A und B ist das doppelwandige Gefäß C mit normalsiedendem Wasserstoff angeordnet, in dem sich die Kühlwendel K_1 für das Heliumgas befindet. Schließlich ist oberhalb der Expansionsbombe ein Vorkühlgefäß D mit flüssigem Sauerstoff angebracht, in dem das Helium durch die Kühlwendel K_2 während des Aufpumpens vorgekühlt wird. Durch den an D befestigten Schutzmantel E aus Kupferblech wird ein wirksamer Strahlungsschutz des Verflüssigers erreicht. Das verflüssigte Helium kann durch eine weite Pumpleitung L über ein Ventil V bis auf 1,5° K abgepumpt werden. Der ganze Verflüssiger ist am Deckel eines evakuierten zylindrischen Metallgefäßes F befestigt und wird mit einem Gummiring abgedichtet. Vakuumgefäß F und Strahlungsschirme sind mit Fenstern bzw. Öffnungen versehen, um optische Untersuchungen an Objekten, die unmittelbar am Expansionsgefäß montiert sind, durchführen zu können.

Von ITTERBEEK, PAEMEL und MARIENS (*460*) und PICKARD und SIMON (*732*) sind quantitative Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit des einmaligen Expansionsverfahrens durchgeführt worden. Nimmt man ein Expansionsgefäß aus *Stahl* von 150 cm³ an, das für einen Innendruck von 100 at konstruiert ist, so betragen die Wärmekapazitäten des Gefäßes und des Heliums bei Zimmertemperatur und 10° K:

	290° K	10° K
Stahlgefäß	50	0,1 cal/° K
Helium	2	20
Verhältnis	25	0,005,

d. h., bei 10° K kann die Wärmekapazität des Gefäßes gegenüber der des Heliums vernachlässigt werden.

6.65 *Heliumverflüssigung mit Expansionsmaschinen*

Bereits die Behandlung des CLAUDE-Verfahrens in § 6.47 hat gezeigt, daß die adiabatische Entspannung des Arbeitsgases unter Leistung äußerer Arbeit thermodynamisch wesentlich wirksamer ist als die Ausnutzung des JOULE-THOMSON-Effektes. Der Unterschied wird um so größer, je mehr sich das Gas dem Idealzustand nähert. Bei der Verflüssigung des *Heliums* macht sich dieser Umstand bereits stark bemerkbar; sie erfordert, wie aus den Abschnitten 6.62 und 6.64 hervorgeht, eine wirkungsvolle Vorkühlung unterhalb der Inversionstemperatur. Diese Feststellung hat KAPITZA (*503*) veranlaßt, trotz der zu erwartenden konstruktiven Schwierigkeiten eine mögliche Anwendung des *Expansionsmotors* im Falle des Heliums zu studieren.

Die ursprünglich von KAPITZA verfolgte Absicht, das verdichtete Heliumgas in einer *Turbine* zu entspannen, scheitert bei Verflüssigern geringer Leistung an den kleinen Abmessungen dieser Maschine und dem zu verarbeitenden rela-

tiv großen Druckverhältnis. Deshalb wurde von ihm eine Kolbenmaschine konstruiert, deren Eigenart darin besteht, daß der Arbeitskolben in den Zylinder mit einem Spielraum von 0,04 bis 0,05 mm paßt und durch das vorbeistreichende Gas „geschmiert“ wird. Durch scharfe Rillen an der Kolbenaußenseite wird der Druck am Umfang ausgeglichen und eine stabile Führung ermöglicht. Außerdem wirken die Rillen als Labyrinthdichtungen und stellen dem „Leckgas“ einen hohen Strömungswiderstand entgegen. Diese geniale Bauart wird bei allen Expansionsmaschinen, die in der Folgezeit in verbesserter Form von verschiedenen Forschern konstruiert wurden, beibehalten.

6.651 Berechnung des Heliumverflüssigers mit Expansionsmaschine

In ähnlicher Weise wie beim Claude-Verfahren (§ 6.47) übernimmt auch bei der Heliumverflüssigung die Expansionsmaschine die Aufgabe, vor der eigentlichen Verflüssigung das Hochdruckgas durch eine adiabatische Entspannung abzukühlen. Für die theoretische Behandlung dieses Verfahrens soll von dem in Abb. 389 dargestellten Schaltschema des Meissnerschen Verflüssigers (*636*) ausgegangen werden, das mit geringen Veränderungen auch den Verflüssigern von Kapitza und Collins zugrunde liegt.

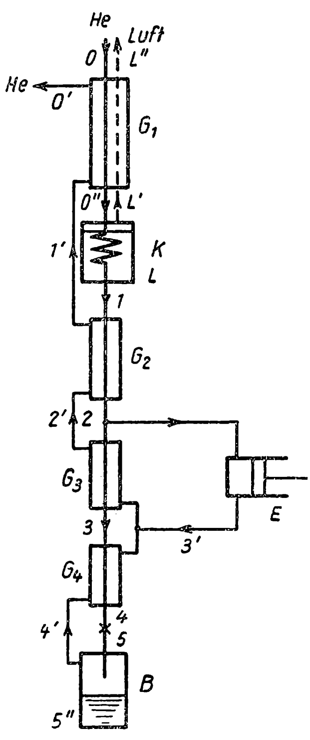


Abb. 389 Schema des Heliumverflüssigers nach MEISSNER

Das auf 30 at komprimierte Heliumgas tritt in den ersten Gegenströmer G_1 ein, wo es auf etwa 100° K abgekühlt wird, durchströmt den mit normalsiedender flüssiger Luft beschickten Vorkühler K und drei weitere Gegenstromaustauscher G_2, G_3 und G_4, bis es schließlich im Ventil V isenthalpisch gedrosselt wird, wobei sich der Anteil ε verflüssigt. Das Hochdruckgas teilt sich nach dem Gegenströmer G_2; der Anteil z wird in der Expansionsmaschine E adiabatisch entspannt und vereinigt sich im Zustand 3' mit dem nicht verflüssigten Teil des rückströmenden Gases. Analog zu Gleichung (6/64) findet man die Flüssigkeitsausbeute in diesem Fall mit Hilfe der Beziehung

$$\varepsilon = \frac{i_{4'} - i_4}{i_{4'} - i_{5''}}, \tag{6/75}$$

wenn man die in der Abbildung eingetragenen Bezeichnungen zugrunde legt. Nimmt man zunächst den Gegenströmer G_4 als ideal an, so muß die Temperatur T_3 des die Expansionsmaschine verlassenden Gases so niedrig liegen, daß am „warmen“ Ende von G_4 ein positiver Enthalpieunterschied nach Gleichung (6/75) vorhanden ist. Die Expansionsmaschine ersetzt damit im Vergleich zum Joule-Thomson-Verflüssiger nach Abb. 376 den mit abgepumptem Wasserstoff beschickten Kühler K_2.

Die Enthalpiebilanz für den ersten Gegenströmer und den Vorkühler lautet somit im Beharrungszustand

$$i_0 - i_{0''} + [1 - (1 - z)\,\varepsilon] \cdot (i_{1'} - i_{0'}) + \mu_L\,(i_{L'} - i_{L''}) = 0, \qquad (6/76)$$

$$i_{0''} - i_1 + \mu_L (i_L - i_{L'}) = i_{0''} - i_1 - \mu_L r_L = 0, \qquad (6/77)$$

wobei r_L die Verdampfungswärme der Luft bedeutet. Wendet man das Energieprinzip auf den restlichen Teil des Verflüssigers an, so ergibt sich

$$i_1 - [1 - \varepsilon(1 - z)]\, i_{1'} - z \cdot a = (1 - z)\,\varepsilon \cdot i_{5''}; \quad i_{5''} = i_{4'} - r_{He}, \qquad (6/78)$$

worin r_{He} die Verdampfungswärme von flüssigem Helium und a die Arbeitsleistung der Expansionsmaschine je kg Gasdurchsatz bedeuten. Für eine verlustlose Maschine, in der das Helium wie ein ideales Gas isentropisch entspannt wird, findet man die Arbeitsleistung aus

$$a_{id} = p_{3'} v_{3'} \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \left[\left(\frac{p_2}{p_{3'}}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} - 1\right]. \qquad (6/79)$$

In Wirklichkeit beträgt die Arbeitsleistung infolge der mechanischen Verluste und der Wärmekapazität der Maschine nur

$$a = \eta\, a_{id} = i_2 - i_{3'}. \qquad (6/80)$$

Für die Wärmeaustauscher G_2 bis G_4 lassen sich die weiteren Gleichungen aufstellen

Gegenströmer G_2: $i_1 - i_2 + [1 - \varepsilon(1 - z)]\,(i_{2'} - i_{1'}) = 0,$ (6/81)

Gegenströmer G_3: $(1 - z)\,(i_2 - i_3) = [1 - \varepsilon(1 - z)]\,(i_{2'} - i_{3'}),$ (6/82)

Gegenströmer G_4: $i_3 - i_4 = (1 - \varepsilon)\, i_{4'} + \varepsilon i_{5''}.$ (6/75a)

Ist die Flüssigkeitsausbeute ε aus dem Versuch bekannt, so läßt sich zunächst der Wert von z aus den bekannten Zustandsgrößen bestimmen. Setzt man Gleichung (6/80) in die Beziehung (6/78) ein, so ergibt sich als Bestimmungsgleichung für den Wirkungsgrad der Maschine

$$\eta z a_{id} = \varepsilon(i_{1'} - i_{5''}) + (i_1 - i_{1'}). \qquad (6/83)$$

Der von MEISSNER konstruierte Verflüssiger arbeitet mit einer Ansaugmenge von 33,3 m³/h = 5,35 kg/h und liefert 3,0 l/h flüssiges Helium, was einer Flüssigkeitsausbeute von 7% entspricht. Der rechnerische Verbrauch von flüssiger Luft für die Vorkühlung wird zu $\mu_L = 0{,}41$ kg/kg Helium = 2,2 kg flüssige Luft/h bestimmt. Der Wirkungsgrad der Expansionsmaschine ergibt $\eta = 0{,}60$. Bei einem Eingangsdruck $p_0 = 30$ at und dem Druck $p_{0'} = 0{,}95$ at des entweichenden Heliums findet man für die verschiedenen Temperaturen folgende Werte: $T_0 = 290°$, $T_{0'} = 273°$, $T_{L''} = 280°$, $T_L = T_1 = 81°$, $T_{1'} = 80{,}5°$, $T_2 = 25{,}8°$, $T_{2'} = 19{,}5°$, $T_3 = 14{,}0°$, $T_{3'} = 13{,}5°$, $T_4 = 7{,}4°$, $T_{4'} = 4{,}3°$K.

6.652 Verflüssiger nach Kapitza (*503*)

Dem von Kapitza im Jahre 1934 veröffentlichten ersten Heliumverflüssiger mit Expansionsmaschine liegt das Leitungsschema der Abb. 389 zugrunde; er wird mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt. Die Expansionsmaschine arbeitet bei einem Einlaßdruck von 30 at, führt pro Sekunde etwa 2 Arbeitsspiele aus, wobei durch eine besondere Kraftabnahme die kurze Expansionszeit von nur 1/10 sec erreicht wird. Die in Abb. 390 vereinfacht dargestellte Maschine besteht aus dem Zylinder Z von 31 mm Bohrung aus *Phosphorbronze*, in dem der Arbeitskolben K mit einem Spiel von 0,04 bis 0,05 mm gleitet. Der Kolben besteht aus „Staybrite", einem nichtrostenden, austenitischen Stahl mit sehr kleiner thermischer Leitfähigkeit und guten mechanischen Eigenschaften. Zum Zwecke des Druckausgleichs ist der Kolben am Umfang mit vielen Rillen von 0,25 mm Breite und Tiefe versehen, die als Labyrinthe wirken und die Leckverluste auf einige Prozent des Gasdurchsatzes beschränken. Das Einlaßventil V_1 besteht aus einer Stahlkugel von 12 mm Durchmesser, die gegen einen Ventilsitz aus Phosphorbronze gepreßt und durch eine Stoßstange geöffnet wird. Das Auslaßventil V_2 befindet sich seitlich am Zylinder und kann ebenfalls durch einen Stößel betätigt werden. Um einen Druckabfall während des Einlaßvorganges zu vermeiden, ist vor V_1 ein Druckkessel W angebracht.

Um eine kurze Expansionszeit verwirklichen und das entspannte Gas fast isothermisch und bei konstantem Druck ausschieben zu können, wirkt der Kolben durch eine Triebstange T auf einen hydraulischen Zylinder H von 25 mm Durchmesser, durch dessen Öffnung O von 2,7 mm Durchmesser Wasser beim Expansionsschub gepreßt wird. Die Kolbenstange T besitzt denselben Durchmesser wie der Arbeitskolben K und ist an diesem und am Druckwasserkolben durch Kugeln angelenkt, wodurch sich K selbsttätig im Arbeitszylinder Z zentriert. Die Austrittsöffnung des hydraulischen Zylinders ist an eine Druckwasserleitung angeschlossen und wird durch ein elektromagnetisch gesteuertes Ventil periodisch geöffnet. Um das Leckgas in die Niederdruckleitung zurückführen zu können, ist der Zylinder Z von einem Rohr R umgeben, das oben mit einer Stopfbuchse S für die Triebstange abgedichtet wird.

Die Wirkungsweise der Maschine ist folgende: Hat der Arbeitskolben seine tiefste Stellung erreicht, wird gleichzeitig die Austrittsöffnung von H und das Einlaßventil V_1 freigegeben. Nach einem Hub von 0,7 cm wird V_1 geschlossen und das Gas gegen den Druckabfall in O entspannt, was etwa innerhalb von 0,1 sec vor sich geht. Nach Beendigung des Arbeitstaktes wird O geschlossen, V_2 geöffnet und der Kolben durch Wasserdruck wieder in die Ausgangsstellung geschoben. Diese Methode der Leistungsabnahme besitzt gegenüber einem Kurbelwellenantrieb den Vorteil, daß der Kolbenhub nicht definiert ist und unabhängig von der Temperatur immer denselben Enddruck liefert.

Trotz der geringen Abmessungen der Maschine betrug der durch Gleichung (6/80) definierte Wirkungsgrad etwa 50%, wobei mit einer Expansion von 30 auf 2,2 at die Temperatur von 19° auf 10° K sank. Bei einer Kompressorleistung von 30 m³/h, wovon 28 m³/h durch den Expansionsmotor geschickt wurden, wurden stündlich 1,7 l flüssiges Helium erzeugt. Die theoretische Ausbeute von 4,2 l/h wurde nicht erreicht, da der Hauptgegenströmer unvollkommen ausgelegt war.

Zur Vorkühlung der Anlage wurden 10 l flüssiger Stickstoff benötigt; nach 30 min hat der ganze Apparat die Temperatur des flüssigen Stickstoffs angenommen. Nach weiteren 30 min wird am Austritt der Expansionsmaschine die Temperatur von 10° K erreicht und die Verflüssigung eingeleitet.

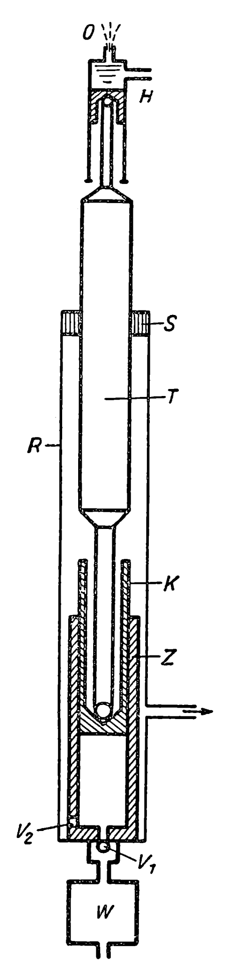


Abb. 390 Expansionsmaschine nach KAPITZA

6.653 Verflüssiger nach MEISSNER (*636*)

Die Ausführung der MEISSNERschen Maschine, deren Leitungsschema in Abb. 389 dargestellt ist, unterscheidet sich in mehreren Punkten grundsätzlich vom KAPITZA-Verflüssiger und stellt eine Weiterentwicklung dar. Vergleicht man die Arbeitsdaten des KAPITZA-Verfahrens mit der von MEISSNER entworfenen Inversionskurve für den differentiellen JOULE-THOMSON-Effekt (Abb. 391, vgl. Tabelle 101), so sieht man, daß die Expansion auf 10° K unzweckmäßig ist, da bei der Drosselung des Heliums von 30 auf etwa 1 at bei dieser Temperatur der integrale Effekt verschwindet. Aus diesem Grunde hat MEISSNER seine Anlage so berechnet, daß am Ausgang der Expansionsmaschine eine Temperatur von 14° K vorhanden ist.

Die konstruktiven Abänderungen gegenüber der KAPITZA-Maschine beziehen sich auf die Anordnung und Ausführung der Gegenströmer, die Konstruk-

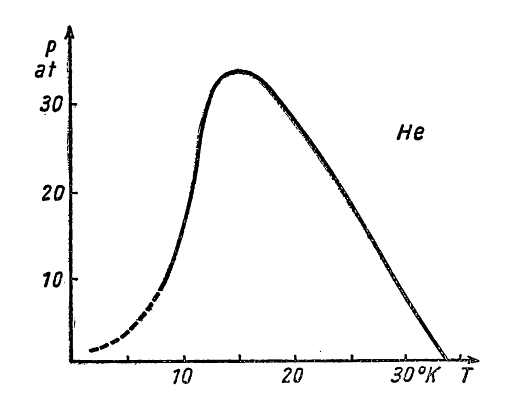


Abb. 391 Inversionskurve für den differentiellen JOULE-THOMSON-Effekt von Helium

tion der Expansionsmaschine und die Art der äußeren Arbeitsleistung. In Abb. 392 ist der MEISSNER-Verflüssiger in seiner jetzigen Bauweise vereinfacht dargestellt. Die in Abb. 389 mit G_1, G_2, G_3 und G_4 bezeichneten Gegenstromapparate bzw. der Luftkühler K sind von einem Metallvakuummantel M umgeben und am Deckel befestigt. Der Austauscher G_1 besteht aus einem Kreuzstromwärmeaustauscher für die Heliumzu- und -rückleitung, der von außen

durch verdampfende flüssige Luft gekühlt wird. Der Kühler K ist als Ringgefäß ausgebildet, dessen Außenmantel N verlängert ist und einen wirksamen Strahlungsschutz innerhalb des Vakuumgefäßes M bildet. Der Gegenströmer G_2 ist als Kreuzstromapparat mit parallelgeschalteten Innenrohren und einem vom Niederdruckgas durchströmten Außenmantel gebaut. Die weiteren Gegenströmer G_3 und G_4 sind als gewendelte Doppelrohre konstruiert. Zwischen der Kühlwendel in K und G_2 ist zur Beseitigung von Luftresten ein mit Aktivkohle gefülltes Ringgefäß angeordnet, das elektrisch ausgeheizt werden kann. Die Expansionsmaschine E ist am starkwandigen Boden eines zylindrischen Neusilberrohres R von 0,25 mm Wandstärke befestigt und hängt am Deckel, der mit dem Außengefäß dicht verschraubt ist. Zylinder und Kolben der Maschine sind aus *Carobronze* hergestellt, der Gasspalt zwischen beiden beträgt nur wenige μ. Die Ventile sind als Plattenventile konstruiert, die durch eine gemeinsame Schubstange S betätigt werden. Das Einlaßventil wird durch Abwärtsbewegung, das Auslaßventil durch eine Drehbewegung von S geöffnet, die ihrerseits außerhalb des Verflüssigers durch eine Nockenscheibe gesteuert wird. Triebstange T und Schubstange S werden durch den Deckel D mittels Stopfbuchsen geführt, die aus Lederpackungen bestehen und mit Vakuumfett geschmiert werden. Vor dem Einlaß der Maschine ist zum Druckausgleich der Windkessel W angebracht. Durch das Ventil V_1 wird der durch die Maschine strömende Anteil des Hochdruckgases eingestellt; im Expansionsventil V_2 wird am Ausgang des letzten Gegenströmers G_4 das Gas auf Normaldruck entspannt und zum Teil verflüssigt. Das flüssige Helium sammelt sich unten im Vakuumgefäß (aus Neusilber), dessen Füllhöhe durch ein *HAMPSONmeter* (s. § 6.73) außen angezeigt wird und kann durch den Vakuummantelheber abgelassen werden. Zum Aufrechterhalten des Vakuums im Gefäß M wird Aktivkohle unterhalb des Heliumgefäßes angebracht.

Der Arbeitshub der Expansionsmaschine E wird im Gegensatz zur KAPITZAschen Konstruktion durch die Kolbenstange auf eine unrunde Scheibe übertragen, deren Begrenzungskurve so gestaltet ist, daß der Expansionstakt relativ schnell und das Ausschieben des entspannten Gases langsam erfolgt. Da das freie Ende der Triebstange auf dem Umfang der Scheibe nicht zwangsgeführt wird, sondern den Expansionsdruck durch eine Rolle überträgt, ist der Kolbenhub nicht festgelegt und erlaubt eine Expansion auf konstanten Enddruck. Das Drehmoment der Kurvenscheibe wird durch ein Übersetzungsgetriebe auf einen Generator übertragen, der während des Anfahrens als Motor dient.

Die Expansionsmaschine arbeitet zwischen einer Temperatur von $T_2 = 25{,}7°$ und $T_{3'} = 14{,}0°$ K und macht etwa 80 U/min, wobei 3,0 l flüssiges Helium pro Stunde erzeugt werden. Zum Abkühlen der Anlage, die in 40 min erfolgt, werden 5 kg flüssige Luft, im stationären Betrieb 2 kg/h benötigt. Diese Ausführungsform des Verflüssigers besitzt den großen Vorteil, daß der Innenraum von Heliumgas erfüllt ist und etwaige Undichtigkeiten in Maschine oder Wärmeaustauscher ohne Folgen sind.

6.654 Heliumverflüssiger nach COLLINS

In jüngster Zeit wurde von COLLINS (*160*) eine vollautomatische Heliumverflüssigungsanlage konstruiert, die von der Fa. A. D. Little in Cambridge (USA)

kommerziell hergestellt und vertrieben wird. Die Anlage entspricht grundsätzlich dem Leitungsplan der Abb. 389, die konstruktive Gestaltung von Verflüssi-

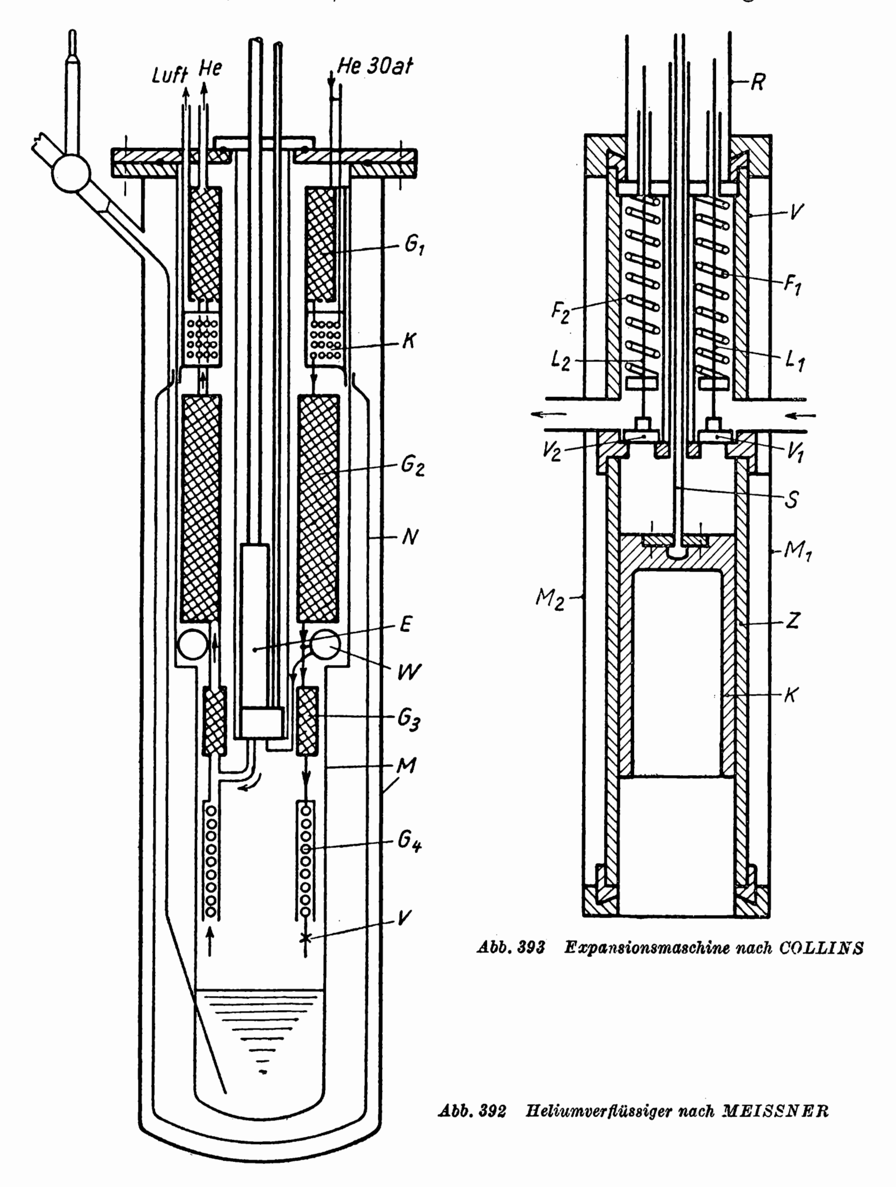


Abb. 393 Expansionsmaschine nach COLLINS

Abb. 392 Heliumverflüssiger nach MEISSNER

ger und Expansionsmaschine weist jedoch einige Merkmale auf, die der Anlage eine hohe Betriebssicherheit verleihen. Durch Verwendung von zwei hintereinandergeschalteten Expansionsmaschinen, deren Austrittstemperaturen 80°K

bzw. 12° K betragen, kann sogar auf eine Vorkühlung mit flüssiger Luft verzichtet werden.

Gegenüber den von KAPITZA und MEISSNER konstruierten Expansionsmaschinen weist die COLLINS-Maschine die Besonderheit auf, daß die auf eine hohe *Knick*last beanspruchte Triebstange (s. Abb. 390) durch eine relativ dünne Zugstange ersetzt wurde, die gleichzeitig die Führung des Kolbens im Zylinder erleichtert. Die in Abb. 393 wiedergegebene Schnittzeichnung des Expansionszylinders zeigt den Kolben K, den Zylinder Z und die Zugstange S, die durch eine abnehmbare Druckplatte mit K verschraubt ist. Kolben und Zylinder bestehen aus *Nitralloy*, einem Cr, Mo und Al enthaltenden Nitrierstahl, der eine hohe Abriebfestigkeit besitzt. Der Kolben ist mit einer Anzahl von Nuten versehen, die sowohl zum Druckausgleich längs des Umfangs als auch als Labyrinthdichtung dienen und besitzt ein Spiel von nur 4μ im geschliffenen Zylinder. Ein- und Auslaßventil V_1 bzw. V_2 besitzen eine ebene Ventilplatte aus Kunststoff und werden durch Schraubenfedern F_1 und F_2 auf den Ventilsitz gepreßt. Durch dünne Zugstangen L_1 und L_2 aus nichtrostendem Stahl (mit geringer Wärmeleitfähigkeit), die außerhalb der Maschine durch eine Nockenwelle betätigt werden, wird der Gasein- und -auslaß gesteuert, wobei der Ventilhub nur etwa 1,7 mm beträgt. Ventilteil V, Zylinder und Kolben werden durch zwei zylindrische Halbschalen M_1 und M_2 zentrisch zusammengehalten und sind an einem Stahlrohr R am Deckel des Verflüssigers befestigt. Bei einer Bohrung von 38 bzw. 25,4 mm und einem Hub von 28,4 mm bei beiden Maschinen arbeiten diese mit einer Drehzahl von etwa 350 U/min.

Das Schema des kompletten Verflüssigers ist in Abb. 394 wiedergegeben; es unterscheidet sich insofern von den normalen Verflüssigern, als außer dem Endgegenströmer G_2, in dem das Hochdruckgas durch Drosselung zum Teil verflüssigt wird, nur ein einziger Gegenstromwärmeaustauscher G_1 vorhanden ist. Dieser ist als Kreuzstromaustauscher ausgebildet, enthält eine einzige Rohrwendel, die zur Verbesserung des äußeren Wärmeübergangs mit Kühlrippen versehen ist (s. § 5.725), und ist in einem schwach konischen Doppelmantel M aus schlecht wärmeleitendem Blech angeordnet, durch den das rückkehrende Heliumgas strömt. Der Außenmantel dieses Gegenströmers bildet mit dem doppelwandigen Auffanggefäß B für das flüssige Helium zugleich die Innenwandung des Vakuummantels, der die gesamte Apparatur umgibt. Der Gegenströmer G_2 besteht aus einem Doppelrohr, dessen Außenrohr mit dem Vakuumgefäß verlötet ist. Innerhalb von M wird das Hochdruckrohr bei geeigneter Temperatur ($T = 123°$ K) angezapft und ein Teilstrom des Hochdruckgases über ein Aktivkohlefilter F_1 der Expansionsmaschine E_1 zugeführt, in der dieser auf 80° K abgekühlt und dem gemeinsamen Rückstrom innerhalb von M an geeigneter Stelle zugeleitet wird. Die zweite Expansionsmaschine E_2, deren volumetrischer Durchsatz der niedrigeren Temperatur entsprechend geringer ist, wird über das Kohlefilter F_2 an die Hochdruckleitung bei der Temperatur von 21° K angeschlossen und liefert eine Endtemperatur von 12° K am „warmen" Ende des Verflüssigungsgegenströmers G_2. Schließlich wird das Hochdruckgas im Expansionsventil V, dessen Betätigungsspindel vakuumdicht durch den Apparatdeckel geführt wird, auf Normaldruck entspannt und teilweise verflüssigt. Vom gesamten Ansaugvolumen des Kompressors (43,5 Nm^3/h) werden

der Maschine E_1 12,9, der zweiten 24,1 Nm³/h zugeführt, so daß im Gegenströmer nur noch 5,2 Nm³/h vorhanden sind, die bei der Entspannung in *V* 2,1 l flüssiges Helium stündlich ergeben. Durch Vorkühlung mit flüssiger Luft erhöht sich die Flüssigkeitsausbeute auf 4,0 l/h. Das flüssige Helium kann durch den Vakuumheber *H* aus Metall abgefüllt werden.

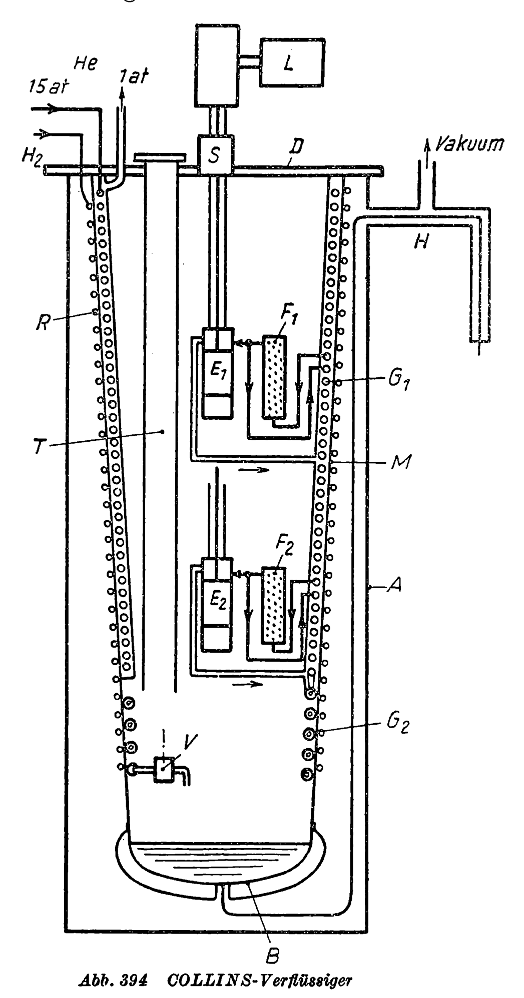


Abb. 394 COLLINS-Verflüssiger

Die beiden Kolbenzugstangen und die vier Steuerstangen für die Ventile werden mittels Stopfbuchsen *S* am Deckel *D* des Verflüssigers bei Zimmertemperatur vakuumdicht herausgeführt. Die Expansionsarbeit der beiden Maschinen wird durch zwei Balanciers auf den Generator *L* übertragen; die Ventilstangen werden durch Nocken auf der Motorwelle gesteuert. Durch eine zusätzliche Rohrwendel *R*, die mit dem Außenmantel von *M* verlötet ist und durch

Wärmeleitung vom Gegenströmer G_1 gekühlt wird, können gefahrlos andere Gase, z.B. Wasserstoff, durch Kondensation verflüssigt werden. Zur Durchführung von Versuchen unmittelbar im Verflüssigungsgefäß B und Beobachtung des Verflüssigungsverlaufs dient ein weites Rohr T, das durch ein Fenster verschlossen werden kann.

Der Verflüssiger wird von einem vierstufigen Kompressor mit Zwischenkühlern betrieben, der bei einem Ansaugvolumen von 44 m^3/h und 15 at eine Leistungsaufnahme von 9,7 kW besitzt. Als Ausgleichsbehälter dient ein Gasometer, der durch eine mit Öl gefüllte Gummimanschette gedichtet wird.

GRASSMANN (*337*) schätzt den thermodynamischen Wirkungsgrad des COLLINS-Verflüssigers mit Vorkühlung zu 6–7% ab. ITTERBEEK (*456*) berichtet über zusätzliche Maßnahmen zur Vermeidung von Heliumverlusten.

6.655 Expansionsmaschinen mit Metallbalgen

Trotz der Vorteile der COLLINS-Maschine, ihrer Betriebssicherheit und ihres relativ guten Wirkungsgrades, ist in vielen Fällen ihre Beschaffung infolge der hohen Anschaffungskosten nicht möglich oder nicht vertretbar, wenn z.B. nur geringe Heliummengen verlangt werden.

SIMON hat bereits 1928 vorgeschlagen, die üblichen Zylinder und Kolben der Expansionsmaschine durch einen elastischen *Metallbalg* zu ersetzen. Der Vorteil dieser Bauweise besteht darin, daß ein solcher Balg keiner Wartung bedarf, ein vollkommen dichtes Bauelement darstellt und wegen seiner kleinen Masse die Konstruktion einer nahezu reversibel arbeitenden Maschine erlaubt. Nachdem von LONG und SIMON (*609*) nachgewiesen werden konnte, daß die Materialermüdung bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs weit geringer ist als bei Zimmertemperatur und verschiedene Werkstoffe eine gute Wechselfestigkeit in diesem Temperaturbereich aufweisen, wurde von denselben Forschern (*610*) eine kleine Heliumverflüssigungsanlage gebaut, die nach diesem Prinzip arbeitet.

In Abb. 395 ist die Expansionsmaschine im Schnitt dargestellt. Der Ventilblock B, der das Innenvolumen des zusammengedrückten Balges ausfüllt, besteht aus Messing und ist am Deckel des Verflüssigers durch ein dünnwandiges Rohr R aus nichtrostendem Stahl aufgehängt. Die Ventile V_1 und V_2, deren Dichtungsscheiben aus *Polytetrafluoräthylen* bestehen, werden durch Schraubenfedern F_1 und F_2 auf die Ventilsitze gepreßt. Durch dünne Zugstäbe S_1 und S_2 aus rostfreiem Stahl werden die Ventile über Schaltnocken auf der Kurbelwelle der Maschine betätigt. Die Balgmaschine arbeitet mit Innendruck; ihr Hub wird über den Flansch C, der mit dem Balg A aus *Tombak* verlötet ist, durch drei kurze Zugstäbe D auf die Zugstange E und die Kurbelwelle übertragen. Das Restgas im schädlichen Raum zwischen den Balgwindungen verringert die volumetrische Kälteleistung nicht, da dieses beim Ausstoßtakt auf den Eingangsdruck verdichtet wird. Bei einem Außendurchmesser des Balges von 57 mm, dem ein Innendurchmesser von 40 mm entspricht, und einem Hub von 27 mm wird das Gas von 5,5 auf 1 at expandiert.

Wegen der relativ geringen Druckverhältnisse ist das Leitungsschema des Verflüssigers insofern abgewandelt, als das Hochdruckgas von 20 at vor dem

ersten Gegenströmer aufgeteilt wird und etwa 70% nach Entspannung auf 5,5 at der Maschine zugeleitet werden. Der Verflüssiger enthält einen Vorkühler mit flüssiger Luft, der stündlich 1,4 l benötigt. Im Beharrungszustand erzeugt der Verflüssiger bei einem Ansaugvolumen von 13 Nm^3/h stündlich 0,6 l flüssiges Helium. Die ersten Betriebserfahrungen mit dieser Maschine haben ergeben, daß nach diesem Prinzip billige und leistungsfähige Heliumverflüssiger gebaut werden können und die Gefahr von Ermüdungsbrüchen wenigstens bei bestimmten Werkstoffen überschätzt wird.

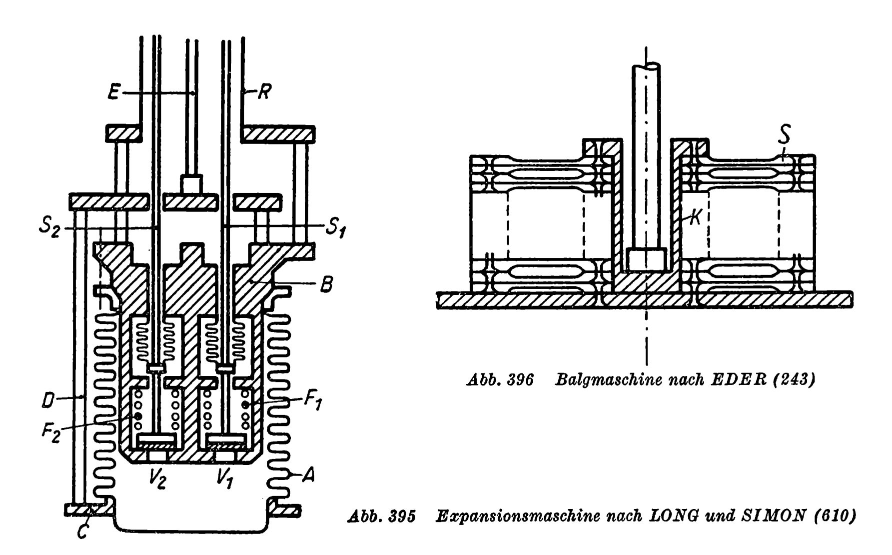


Abb. 396 Balgmaschine nach EDER (243)

Abb. 395 Expansionsmaschine nach LONG und SIMON (610)

Von EDER (*243*) wurde die Konstruktion einer ähnlichen Expansionsmaschine bekanntgegeben, deren Balg aus 20 Stahlplatten S besteht, die am inneren und äußeren verdickten Rand verschraubt sind. Bei einem Außendurchmesser von 12 cm und einer Plattendicke von 3 mm, die bis auf 0,7 mm ausgedreht wird, ist ein Gesamthub von 10 mm möglich (Abb. 396). Der zylindrische Innenraum wird durch einen Kolben K ausgefüllt, wodurch im ungedehnten Zustand der Totraum sehr klein wird.

6.656 Heliumverflüssiger mit PHILIPS-Maschine

Nach einem Vorschlag von EDER (*242*) läßt sich das klassische LINDE-Verfahren zur Heliumverflüssigung, das in Abb. 376 dargestellt ist, dadurch wesentlich vereinfachen, daß man zwischen den Temperaturen der Flüssigkeitskühler K_1 und K_2 einen STIRLING-Prozeß nach § 6.49 einschaltet. In Abb. 397 ist das Leitungsschema eines solchen Verflüssigers vereinfacht wiedergegeben.

Das Hochdruckgas tritt in den ersten Gegenströmer G_1 ein, der aus einem Doppelrohr besteht und von außen im Kreuzstrom durch verdampfende flüssige Luft des Kühlers K_1 der PHILIPS-Maschine gekühlt wird. Die Maschine selbst

besteht aus dem Arbeitszylinder Z mit den beiden um etwa 90° phasenverschoben arbeitenden Kolben C und E, zwischen denen sich der Regenerator R befindet. Die im Kompressionsraum entstehende Verdichtungswärme wird an den mit flüssiger Luft beschickten Kühler K_1 abgegeben; im Expansionsteil der Maschine ist der Kreuzstromkühler K_2 angebracht, der das Hochdruckhelium

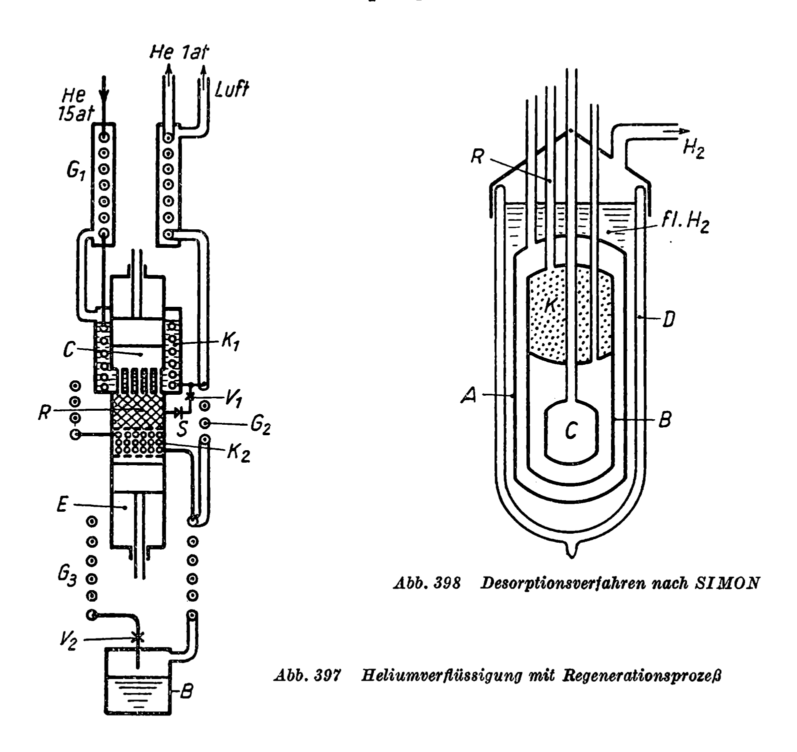


Abb. 398 Desorptionsverfahren nach SIMON

Abb. 397 Heliumverflüssigung mit Regenerationsprozeß

am Ausgang des Gegenströmers G_2 auf etwa 20° K abkühlt. Am kalten Ende des Gegenströmers G_3 wird im Ventil V_2 das Gas auf Normaldruck entspannt und die dabei entstehende Flüssigkeit in B gesammelt. Der nichtverflüssigte Anteil kühlt in den Außenrohren der drei Gegenströmer das ankommende Gas vor. Der Fülldruck des Zylinders wird über das Ventil V_2 und ein Rückschlagventil S der Hochdruckleitung am Austritt von K_1 direkt entnommen und je nach dem Kältebedarf beliebig eingestellt.

Im Gegensatz zum PHILIPS-Luftverflüssiger muß diese ventillose Maschine, die zwischen 80 und 20° K arbeitet, ähnlich wie die anderen Expansionsmaschinen für die Heliumverflüssigung, mit *Gasschmierung* zwischen Kolben und Zylinder arbeiten. Andrerseits muß für die Regeneratormasse ein Material wie z. B. Blei verwendet werden, dessen spezifische Wärme erst unterhalb von etwa 30° K abfällt.

6.66 *Desorptionsmethode* (*451*)

Bereits in § 6.56 ist auf die Anwendung des Desorptionsverfahrens zur Vorkühlung des Wasserstoffs zum Zwecke der Verflüssigung hingewiesen worden. Das Verfahren besteht darin, Gas von einem *Adsorbens*, z. B. Holzkohle, adsorbieren zu lassen, wobei Adsorptionswärme frei wird. Wird diese von einem Flüssigkeitsbad aufgenommen, d. h. der Vorgang isotherm ausgeführt, und isoliert man hierauf die Adsorptionskohle thermisch, so tritt beim Abpumpen des adsorbierten Gases ein umgekehrter Wärmeeffekt auf, der als *Desorptionswärme* bezeichnet wird. Da der Abpumpvorgang adiabatisch verläuft, muß die Desorptionswärme aus dem Wärmeinhalt der Kohle gedeckt werden, wodurch eine merkliche Temperaturerniedrigung eintritt.

SIMON (*856*) hat im Jahre 1926 den Vorschlag gemacht, durch die Desorption von *Helium* an Aktivkohle und Vorkühlung mit flüssigem Wasserstoff Temperaturen weit unterhalb von 20° K zu erzeugen. Die dabei benutzte Apparatur (*857*) ist in Abb. 398 dargestellt. In einem mit flüssigem Wasserstoff gefüllten DEWAR-Gefäß *D* befindet sich das Vakuumgefäß *A*, das mit Helium von niedrigem Druck gefüllt ist. Innerhalb von *A* ist der Metallbehälter *B* angeordnet, dessen oberer Teil mit Aktivkohle *K* gefüllt ist, während im unteren, evakuierten Teil der Behälter *C* angebracht ist, in dem Helium verflüssigt werden kann. Nachdem Heliumgas bei 1,3 at bei der Temperatur von 13° K von 15 g Aktivkohle adsorbiert wurde, wird *A* evakuiert und das Helium durch den Rohrstutzen *R* abgepumpt, wobei die Temperatur unterhalb von 4° K sinkt.

Die tiefste erreichbare Temperatur hängt vom Adsorptionsvermögen der Kohle und von der Desorptionswärme beim Abpumpen des Gases ab. In Tabelle 105 ist die bei 80° K adsorbierte Gasmenge unter Normalbedingungen für verschiedene Adsorptionsstoffe nach Messungen von BRIGGS (*106*) zusammengestellt. Aus der Abb. 399, in der Adsorptionsisothermen von Helium an Carbotox nach Messungen von ITTERBEEK und v. DINGENEN (*457*) dargestellt sind, geht hervor, daß die Adsorptionsfähigkeit mit fallender Temperatur stark zunimmt und bei geringen Drücken schnell abfällt.

Mit wachsendem Druck nähert sich die adsorbierte Gasmenge einem Grenzwert, der einer Dichtevergrößerung entspricht, die mit dem Kondensationsvor-

Tabelle 105 Adsorption von Stickstoff und Wasserstoff bei 80° K

Adsorbens	Stickstoff		Wasserstoff	
	cm^3/cm^3	cm^3/g	cm^3/cm^3	cm^3/g
Kokosnußkohle (aktiviert)	129	274	66,3	127
Pflaumenkernkohle (aktiviert)	91,2	—	56,7	—
Birkenkohle (aktiviert)	44,5	202	27,0	123
Deutsche imprägnierte Kohle	121	303	25,5	63,8
Blutkohle	91,1	—	36,3	—
Graphit	5,6	—	2,7	—
Silicagel	203	376	26,7	51,6
Desorex	—	—	—	115
Carbotox	—	—	—	165

gang vergleichbar ist. Die an verschiedenen Stoffen durchgeführten Untersuchungen bestätigen die Theorie von WILLIAMS, nach der im Gleichgewicht die adsorbierte Gasmenge X vom Druck p in folgender Weise abhängig ist

$$\ln \frac{X}{p} = A + B \cdot X, \tag{6/84}$$

wobei die vom Druck unabhängigen Koeffizienten A und B lineare Funktionen der reziproken Temperatur und Stoffwerte für das untersuchte Adsorbens sind. Die Adsorptionswärme Q_a ergibt sich mit Hilfe der CLAPEYRON-CLAUSIUSschen Gleichung aus den Adsorptionsisothermen zu

$$Q_a = R\,T \frac{d \ln p}{d \ln T}. \tag{6/85}$$

Aus dieser Beziehung geht hervor, daß die Adsorptionswärme am größten ist, wenn die adsorbierte Gasmenge noch sehr gering ist; Q_a nimmt mit zunehmendem Druck auf Null ab. In Tabelle 106 sind die bei der Adsorption von *Wasserstoff* und *Helium* an „Carbotox" auftretenden Wärmemengen zusammengestellt.

Tabelle 106 Adsorptionswärme für Carbotox

Gas	Temp. (°K)	Druck (Torr)	Q_a (cal/Mol)
Wasserstoff	85,9	21,2	2420
		222,6	1821
		595,0	1656
	59,7	11,7	1860
		244,3	911
		637,0	753
Helium	18,55	8,6	416
		87	350
		367	304
	9,4	18	211
		120	161
		418	127

An Hand von Abb. 399 läßt sich die Temperaturerniedrigung bei der Desorption verfolgen. Geht man von einer bestimmten Vorkühltemperatur aus, so kann man aus dem X-p-Diagramm die Menge des adsorbierten Gases ablesen und mit Hilfe der Beziehung (6/85) die abzuführende Adsorptionswärme berechnen. Isoliert man nunmehr die Apparatur und nimmt an, daß ihre Wärmekapazität klein ist, so läßt sich der Abpumpvorgang durch eine schwach geneigte Linie 1–2 (Abb. 399) darstellen, da nur eine kleine Gasmenge desorbiert zu werden braucht. Die erreichbare tiefste Temperatur hängt sowohl von der thermischen Isolierung als auch vom Abpumpdruck und X ab. Längs der Linie 1–2 gehört zu jedem Druck eine bestimmte Temperatur; nach Gleichung (6/84) würde $1/T$ durch eine lineare Funktion von $\ln p$ darstellbar sein.

Zur Untersuchung des Adsorptionsvermögens und Messung der Desorptionswärme hat DE BOER (*89*) die in Abb. 400 dargestellte Apparatur benutzt. Diese besteht aus dem Rohr *A*, dessen unteres Ende doppelwandig und versilbert ist. Der Raum zwischen den Wänden kann durch das Rohr *B* evakuiert werden. Die Adsorptionskohle *K* befindet sich in einem Leinenbeutel im unteren Ende von *A*, um beim Abpumpen eine möglichst große Oberfläche zur

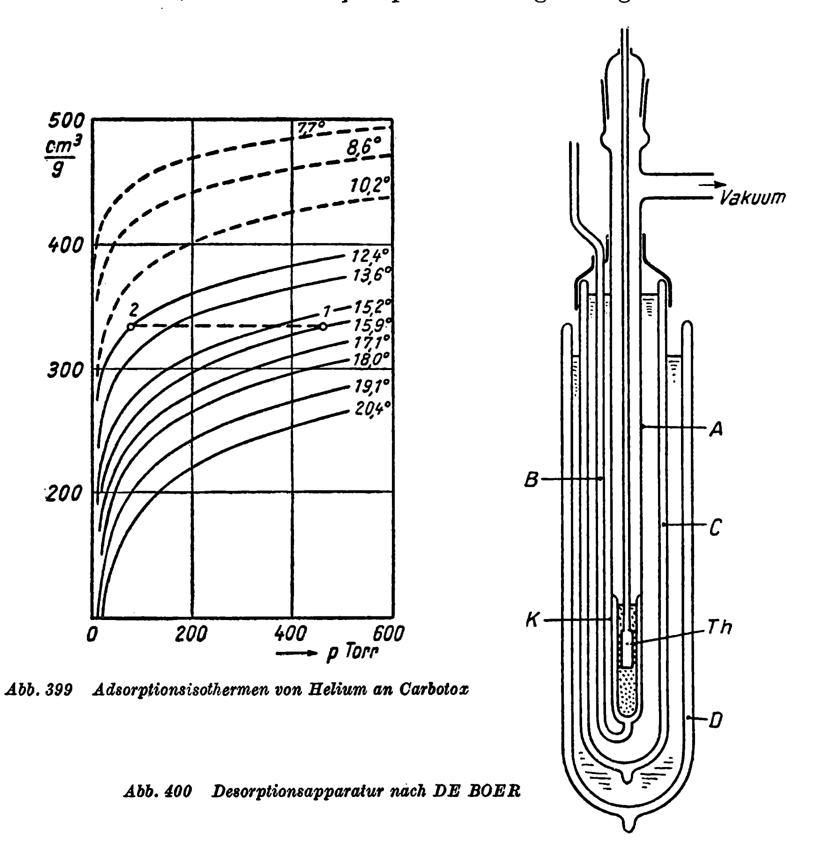


Abb. 399 Adsorptionsisothermen von Helium an Carbotox

Abb. 400 Desorptionsapparatur nach DE BOER

Verfügung zu haben. Mit Hilfe des Gasthermometers *Th* läßt sich die Temperatur verfolgen. Das Desorptionsgefäß ist von einem Wasserstoffbad *C* und einem DEWAR-Gefäß *D* mit flüssiger Luft umgeben. Die Versuche wurden mit 40 g A.K.T.-Kohle (I. G. Farbenindustrie) bei einer Adsorptionstemperatur von 10° K durchgeführt, wobei entsprechend einer Adsorptionsfähigkeit von 1000 cm³/g 40–50 l Helium bei einem Gleichgewichtsdruck von etwa 600 Torr adsorbiert wurden. Zur Abführung der Adsorptionswärme an das Wasserstoffbad war der Zwischenraum von *A* mit Heliumgas von einigen Torr Druck gefüllt. Ist die Sättigung fast erreicht, wird das Desorptionsgefäß durch Abpumpen des Ausgleichsgases thermisch isoliert und dieses selbst mit einer kräftigen Vorvakuumpumpe evakuiert. Bei einem Desorptionsdruck von 0,2 Torr wurde

eine Temperatur von 4,5 bis 5° K nach etwa einer halben Stunde erreicht, die im Laufe von 8 Stunden langsam auf 8° K stieg.

Von MENDELSSOHN (*641*) wurde nach dem Schema der Abb. 398 eine Desorptionsanlage in Ganzmetallausführung konstruiert, die 100 g Kohle enthielt und bis zu 7 at Adsorptionsdruck geeignet war. Unterhalb des Desorptionsgefäßes war ein kleiner Metallbehälter angebracht, in dem Helium, nachdem es in einem Rohr durch die Aktivkohle vorgekühlt wurde, kondensierte. Nach einer Adsorption von 80 bis 90 l Helium bei 10° K, die 4–5 Stunden in Anspruch nahm, konnten bei der Desorption nach einer halben Stunde 3,8° K bzw. eine Verflüssigung des Heliums erreicht werden.

Die Untersuchungen von MENDELSSOHN und ITTERBEEK und Mitarbeitern (*457*) ergaben, daß sowohl für *Wasserstoff* als auch *Helium* das Verhältnis von Adsorptionstemperatur zur tiefsten bei der Desorption erreichten Temperatur etwa 1 : 0,6 beträgt. Der große Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß sich durch Einstellen eines beliebigen Desorptionsdrucks Zwischentemperaturen aufrechterhalten lassen und Untersuchungen zwischen 10 und 4° K bzw. 50 und 34° K ermöglichen. Dem Verfahren haftet allerdings der Nachteil an, daß es sich nicht zum Dauerbetrieb eignet und sich das thermische Gleichgewicht infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit des körnigen Adsorbens nur langsam einstellt. Neuerdings wurde von ASTON und Mitarbeitern (*32*) die Adsorption von Helium an *Titanoxyd* (TiO_2) in einem Temperaturbereich von 2,60 bis 20,3°K gemessen.

6.67 *Flüssiges Helium 3 (369)*

Es wurde bereits in § 4.513 auf das Quantenverhalten des seltenen Heliumisotops He^3 hingewiesen und in Tabelle 74 die Dampfspannungskurve von flüssigem He^3 wiedergegeben. Von SYDORIAK, GRILLY und HAMMEL (*912*) wurde die Zustandsgleichung, von GRILLY, HAMMEL und SYDORIAK (*343*) die Dichten des flüssigen He^3 zwischen 1,27 und 2,79° K angegeben. Die thermodynamischen Eigenschaften des flüssigen He^3, wie spezifische Wärme und Entropie, wurden von OSBORNE, ABRAHAM und WEINSTOCK (*709*, *970*) zwischen 0,23 und 2° K untersucht. Erst seit dem Jahre 1948, wo in den USA in Forschungsreaktoren genügend He^3 „gezüchtet" werden kann, konnten einige cm^3 durch Kondensation an flüssigem „Normal-Helium" verflüssigt und experimentelle Untersuchungen angestellt werden.

Die von DE BOER und LUNBECK (*90*) auf Grund der quantenstatistischen Behandlung der korrespondierenden Zustände vorhergesagten Eigenschaften des seltenen Heliumisotops He^3 sind mit großer Genauigkeit durch die Experimente bestätigt worden. Da He^3 der FERMI-DIRAC-Statistik gehorcht, läßt sich die von LONDON für He^4 erfolgreich vorgeschlagene Kondensation eines idealen BOSE-EINSTEIN-Gases nicht anwenden. Andrerseits ist für eine ideale FERMI-DIRAC-Flüssigkeit kein Kondensationsphänomen denkbar, das auf He^3 anzuwenden wäre. Flüssiges Helium 3 zeigt im Gegensatz zum He^4 keine *Superfluidität*; wahrscheinlich wird es auch bis zum Nullpunkt flüssig bleiben.

Da der He^3-Kern den Spin $^1/_2$ besitzt, muß der Grundzustand dem einer vollkommenen Kernausrichtung entsprechen. Die von FAIRBANK, ARD und

WALTERS (*266*) angestellten experimentellen Untersuchungen zwischen 0,2 und 2,2° K mit Hilfe der magnetischen Kernresonanzen ergaben, daß die gemessene Suszeptibilität merklich vom CURIE-LANGEVIN-Gesetz abweicht, was auf eine partielle antiparallele Ausrichtung der He^3-Kerne schließen läßt.

6.7 Kryostaten-Technik (*178*, *492*, *497*, *581*, *630*, *882*)

Während in den bisher behandelten Abschnitten dieses Kapitels die Erzeugung tiefer Temperaturen, speziell die Verflüssigung tiefsiedender Gase besprochen wurde, soll nunmehr auf die Fragen der *Aufbewahrung*, des *Transportes*, des *Überfüllens* und der *Nutzbarmachung* verflüssigter Gase für die experimentelle Technik eingegangen werden. Die besonderen Eigenschaften dieser Kältemittel und die Schwierigkeiten bei der Ausschaltung thermischer Verluste in diesem Temperaturbereich erfordern die Beherrschung einer speziellen *Kryostatentechnik*. Das Temperaturgebiet unterhalb von 0,7° K, auf das in § 6.8 eingegangen wird, scheidet in diesem Zusammenhang aus, da von einer Technik im obigen Sinn noch nicht gesprochen werden kann.

6.71 *Aufbewahrungsgefäße*

Erst die Erfindung des Vakuumgases durch DEWAR und WEINHOLD (1893) ermöglichte das Arbeiten mit verflüssigten Gasen und deren Aufbewahrung über längere Zeiträume. Das zylindrische Vakuumgefäß besteht, wie in Abb. 401 gezeigt ist, aus zwei ineinander angeordneten Glasrohren R_1 und R_2 mit halbkugeligen Böden, die am oberen Rand verschmolzen sind. Der Pumpstutzen P, der meist mittig am unteren Ende des Außenrohres angesetzt wird, dient zunächst zum Einfüllen der Lösung für die Versilberung oder Verkupferung des Innenraums und wird später zum Evakuieren benutzt. Bei einem Restdruck von 10^{-5} Torr ist die thermische Leitfähigkeit der Gasschicht zu vernachlässigen; die Strahlungsverluste werden weitgehend (s. § 5.62) durch die Verspiegelung herabgesetzt. Da diese nach Gleichung (5/131) der Differenz der 4. Potenz der Temperaturen im Innen- und Außenraum proportional sind, schützt man Flüssigkeitsbäder mit flüssigem *Wasserstoff* oder *Helium* durch ein zweites DEWAR-Gefäß, das mit flüssiger Luft oder Stickstoff gefüllt ist. In vielen Fällen läßt man zwei gegenüberliegende Streifen S von 0,5 bis 2 cm Breite unversilbert (*Sichtstreifen*), um die Flüssigkeitshöhe von außen beobachten zu können.

Da das Innenrohr des Gefäßes am Rande frei aufgehängt ist, kann sich das Ganze thermisch ausdehnen oder zusammenziehen, ohne thermische Spannungen herbeizuführen. Trotzdem ist beim Einfüllen des verflüssigten Gases Vorsicht geboten und darauf zu achten, daß der obere verschmolzene Rand vom Flüssigkeitsstrahl nicht getroffen wird.

Zur Aufbewahrung größerer Flüssigkeitsmengen von 2 bis 10 l werden Kugelgefäße angefertigt, deren zylindrische Glashälse oben verschmolzen sind. Zum mechanischen Schutz werden diese Behälter mit einem Blechmantel umgeben, in dem das Kugelgefäß federnd aufgehängt ist.

Bei Vakuummantelgefäßen mit Ausflußrohr (Abb. 402) muß zwischen Innen- und Außenrohr eine schraubenförmige Glasfeder angebracht werden,

um die beim Abkühlen des Innenrohres auftretende Kontraktion ausgleichen zu können.

DEWAR-Gefäße für flüssige Luft und auch für Wasserstoff werden aus Hartglas (*Rasotherm*, *Duran*, *Pyrex*) hergestellt, da dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient (s. Tabelle 46) und daher die Gefahr des Zerspringens bei ungleichmäßiger Abkühlung relativ gering sind. Für Gefäße, die mit flüssigem Helium gefüllt werden, empfiehlt sich allerdings die Verwendung von *Thüringer Geräteglas*, da das Helium durch Hartglas nach längerem Gebrauch diffundiert und das Vakuum merklich verschlechtert. Von ROGERS, BURITZ und ALPERT (*793*) wurde der Diffusionsparameter von Helium in *Pyrexglas* bei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt.

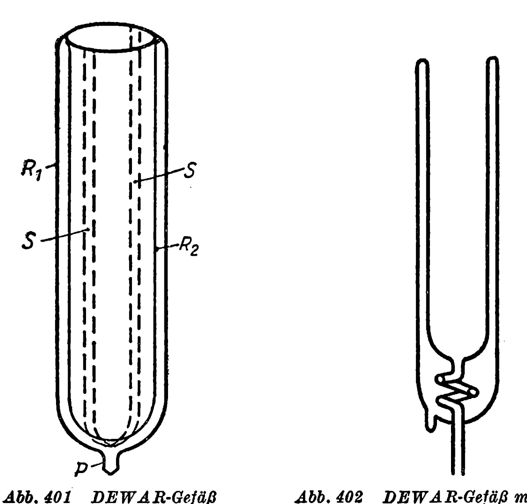


Abb. 401 DEWAR-Gefäß *Abb. 402 DEWAR-Gefäß mit Ausfluß*

Für Messungen in starken Magnetfeldern, in denen oft nur einige Zentimeter Spaltweite zur Verfügung stehen, lassen sich nach BROERSMA (*112*) DEWAR-Gefäße aus Pyrexglas mit elliptischem Querschnitt benutzen, deren Längsseiten durch ein spezielles Verfahren abgeplattet werden.

Um die Bildung von Eis aus der atmosphärischen Feuchtigkeit an der Öffnung von DEWAR-Gefäßen zu vermeiden, empfehlen SKVARLA und EVANS (*867*) das Anbringen einer Haube aus Aluminiumblech, die lose über das Gefäß gestülpt wird. Die verdampfende Luft strömt durch den schmalen Spalt zwischen Haube und Flaschenhals nach unten und verhindert das Eindringen der Luftfeuchtigkeit.

Zur Aufbewahrung von flüssigem *Stickstoff* eignen sich nach FROELICH und KENTY (*289*) Behälter aus *Styrofoam*, einem äußerst leichten, einfach zu bearbeitenden und sehr gut wärmeisolierenden Erzeugnis der Dow Chemical Comp. (USA), das unzerbrechlich ist. Auch das von SWENSON (*909*) hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften untersuchte *Teflon* (Polytetrafluoräthylen) weist bei niedriger Dichte (2,17 g/cm³) bis herab zu 4° K ausgezeichnete Festigkeitseigenschaften auf und bleibt plastisch verformbar.

Größere Vorratsgefäße für flüssige Luft bis zu 50 l Inhalt werden ausschließlich aus Metall hergestellt und bestehen, wie in Abb. 403 gezeigt ist, aus zwei konzentrischen Kupferkugeln K_1 und K_2, deren Hälse aus Neusilber am oberen Ende verlötet sind. Der Vakuumraum wird durch einen Rohransatz R aus Blei evakuiert, der anschließend zusammengepreßt und verlötet wird. Zur Verbesserung des Vakuums im Betrieb trägt die Innenkugel unten ein Sieb S mit *Kokosnußkohle*, die beim Einfüllen abgekühlt wird und die noch vorhandenen Gasreste adsorbiert. Zum mechanischen Schutz ist das Kugelgefäß mit einem Blechmantel umgeben, der mit Traggriffen versehen ist.

Auch zylindrische Vakuummantelgefäße mit Innendurchmessern bis zu 15 cm lassen sich ohne Schwierigkeiten herstellen, wobei das nur auf Zugfestigkeit beanspruchte Innengefäß aus dünnem Neusilberblech von 0,05 bis 0,1 mm

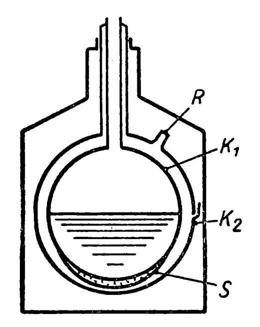


Abb. 403 Vakuummantelgefäß aus Metall

Blechstärke gefertigt wird. Um die Wärmeableitung durch die verlötete Längsnaht zu verringern, wird diese schraubenförmig ausgeführt. Der Abpumpstutzen von Metallgefäßen kann mit Vorteil durch einen verzinnten Eisenzylinder mit kegeligem Ende vakuumdicht verschlossen werden, der auf der Abpumpöffnung aufliegt, von außen durch Erwärmen verlötet und während des Pumpens magnetisch gehoben werden kann.

Auch für flüssiges Helium sind Metallvakuumgefäße geeignet; bei Untersuchungen im engen Magnetspalt wird sogar der zur Verfügung stehende Raum besser als bei Glasgefäßen ausgenutzt. Geeignete Konstruktionen werden von Henry und Dolecek (*398*) beschrieben. Wexler und Jacket (*983*) haben ein 9 l fassendes Kugelgefäß für Helium angeführt, dessen Kupferkugeln an 20 cm langen Neusilberrohren hängen. Die ganze Flasche taucht vollständig in flüssige Luft oder Stickstoff, wobei täglich nur 90 cm³ Helium verdampfen.

Wexler (*979*) hat für das oben erwähnte Transportgefäß von 9 l Inhalt die verdampfende Heliummenge berechnet. Die Verdampfungsverluste in diesem von flüssigem Stickstoff umgebenen Gefäß rühren von Wärmeübertragung durch Strahlung und Wärmeleitung längs des Flaschenhalses her. Letztere kann durch guten Wärmeaustausch zwischen der Halswand und dem verdampfenden Helium herabgesetzt werden. Das Emissionsvermögen der polierten Kupferkugeln wurde experimentell bei 77° K zu $6{,}9 \cdot 10^{-3}$ und bei Zimmertemperatur zu $1{,}29 \cdot 10^{-2}$ bestimmt; die sich aus den Versuchen ergebende

Verdampfungswärme von Helium bei 4,22° K stimmt gut mit den Messungen von DANA und KAMERLINGH ONNES (*187*) überein. Die Verdampfungsverluste dieses Vorratsgefäßes betragen pro Tag etwa 1 % des Gefäßinhaltes. Ähnliche Untersuchungen von SYDORIAK und SOMMERS (*913*), die den Zweck verfolgten, ein Heliumgefäß mit geringen Verdampfungsverlusten zur Ergänzung eines COLLINS-Verflüssigers zu konstruieren, führten zu dem Ergebnis, daß der Wärmefluß in einem Pyrexrohr, das von einem evakuierten Raum umgeben ist, proportional $T^{1,8}$ wird. Ist das Rohr von kaltem Heliumdampf umspült, wird $\dot{q} \sim T$. Ein versilbertes Kugelgefäß von 12 l Inhalt aus Pyrexglas, das außen von flüssiger Luft umgeben ist, weist innerhalb von 10 Tagen einen Verdampfungsverlust von etwa 50 % auf.

Die Verdampfungsverluste bei flüssigem *Wasserstoff* werden merklich herabgesetzt, wenn dieser 85 % Para-Wasserstoff an Stelle der normalen Zusammensetzung enthält. Nach GRILLY (*342*) sinkt die Ausbeute eines Wasserstoff-Verflüssigers infolge der Ortho-Para-Umwandlung um etwa 25 %; durch einen Katalysator aus Cr_2O_3 auf Al_2O_3 sowohl im Gasstrom als auch in der Flüssigkeit läßt sich dieses beschleunigen.

Nach SCOTT (*843*) werden neuerdings in den USA zum Transport von Helium an Stelle von Hochdruckgasflaschen große Vakuumgefäße für flüssiges Helium benutzt, die so konstruiert sind, daß sich während 20 bis 30 Tagen ein überkritischer Druck von 5 bis 10 at einstellt. Durch diese Maßnahme verringert sich das Verhältnis von Flaschengewicht zu Heliummenge von 50 für die Hochdruckfüllung auf 6 für den Flüssigkeitsbehälter.

6.72 *Heber und Ventile*

Zum Überhebern von flüssiger Luft lassen sich zwar einfache Glasrohre verwenden, die mittels Gummistopfen in die Vorratsflasche eingesetzt werden, doch ist für längeren Betrieb ein *Vakuumheber* vorzuziehen. Dieser besteht, wie in

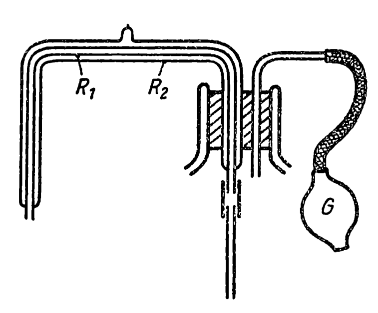


Abb. 404 Vakuummantelheber aus Glas

Abb. 404 gezeigt ist, aus dem Innenrohr R_1 von 2 bis 5 mm lichter Weite, das von einem zweiten Rohr R_2 von 6 bis 12 mm Weite umgeben ist und R_1 an keiner Stelle berühren darf. Der zwischen den Rohren vorhandene Zwischenraum wird chemisch versilbert und durch einen Pumpansatz evakuiert. Innerhalb des Vorratsgefäßes wird ein gewöhnliches Glasrohr durch einen Para-

gummischlauch angeschlossen. Der zum Überhebern erforderliche geringe Druckunterschied wird durch ein kleines Gummigebläse *G* erzeugt.

Vakuummantelheber aus *Metall* besitzen den Vorteil der Unzerbrechlichkeit und der geringeren Wärmekapazität und können leicht im Laboratorium selbst hergestellt werden. Sie bestehen (Abb. 405) aus dünnwandigen Neusilberrohren von 0,1 mm Wandstärke, wobei das innen versilberte Aussenrohr von 6 bis 10 mm Durchmesser rechtwinklig in flache Messingringe hart eingelötet wird.

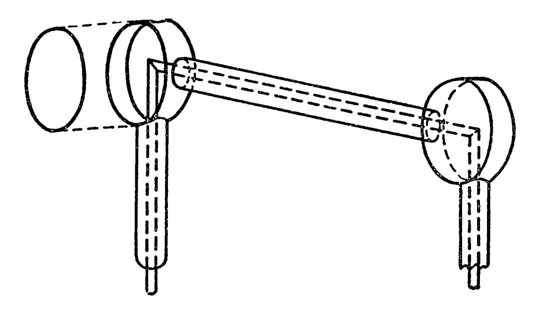


Abb. 405 Vakuummantelheber aus Metall

Die unter 45° abgeschnittenen Innenrohre (außen versilbert) von 2 bis 6 mm Durchmesser werden beim Zusammenbau stumpf miteinander weichverlötet. Schließlich werden die Messingringe durch Einlöten runder Messingscheiben

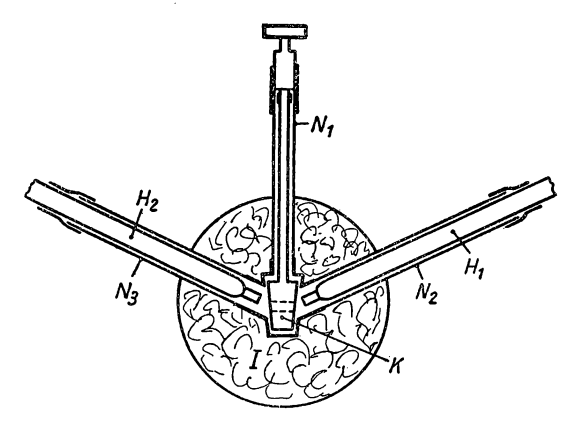


Abb. 406 Absperrhahn für flüssige Luft oder Wasserstoff

und die offenen Rohrenden durch Abstandringe vakuumdicht verschlossen. Werden diese Heber für flüssige Luft verwandt, muß der Zwischenraum zwischen den Rohren evakuiert werden; zum Überhebern von Wasserstoff ist dies nicht unbedingt notwendig, da die enthaltene Luft am Innenrohr ausgefroren wird.

Von Wexler und Corak (*980*) wurde konstruktiv die Frage untersucht, auf welche Weise flüssiger Sauerstoff bzw. Stickstoff aus großen Aufbewahrungsgefäßen abgefüllt werden kann.

Die zum Absperren von Verflüssigungsapparaten und Vorratsbehältern dienenden *Ventile* und *Absperrhähne* bereiten vielfach wegen der Abdichtung der Ventilspindeln erhebliche Schwierigkeiten. Die verschiedenen Konstruktionen lassen sich darin unterscheiden, ob die Abdichtung bei Zimmertemperatur oder bei tiefen Temperaturen erfolgt. Bei der in Abb. 406 dargestellten Bauweise ist ein gewöhnlicher Kükenhahn K mit drei dünnwandigen Neusilberrohren N_1, N_2 und N_3 verlötet und die Ventilspindel aus Neusilber durch einen Gummischlauch bei Raumtemperatur abgedichtet. Durch N_2 und N_3 werden Vakuummantelheber H_1 und H_2 aus Glas eingeführt und ebenfalls am warmen Ende

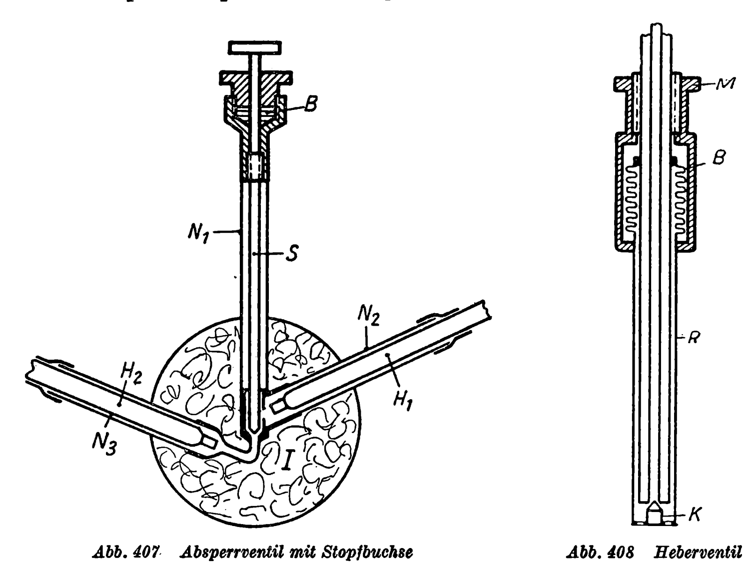


Abb. 407 Absperrventil mit Stopfbuchse *Abb. 408 Heberventil*

durch kurze Enden aus Paragummischlauch abgedichtet. Beim Durchleiten des verflüssigten Gases verdampft zuerst eine geringe Menge und verhindert das Eindringen der Flüssigkeit, da N_2 und N_3 nach oben verlaufen. Diese Konstruktion ist nicht vollkommen dicht, sondern dient zur Einstellung des Durchflusses.

Eine vollkommene Absperrung läßt sich mit dem in Abb. 407 dargestellten Ventil erreichen, bei dem die Ventilspindel S am warmen Ende mit einem Gewinde versehen ist und durch eine Stopfbuchse B abgedichtet wird. Beide Bauformen werden durch eine Isolationsschicht I aus Iporka oder Glaswolle gegen Wärmezufluß thermisch isoliert.

In ähnlicher Weise läßt sich der Vakuummantelheber der Abb. 405 mit einem Absperrventil kombinieren, wobei die vakuumdichte Durchführung der Ventilspindel durch einen Metallfederbalg aus Tombak hergestellt wird.

Eine vielfach bei Metallvakuumhebern (vgl. *175, 515*) angewandte Konstruktion, die vereinfacht in Abb. 408 dargestellt ist, verschließt diesen am unteren, in den zu füllenden Kryostat eintauchenden Ende durch einen Metallkonus K. Dieser wird durch ein dünnwandiges Neusilberrohr R geführt, dessen

unterer Abschluß mit Durchflußlöchern versehen ist und durch einen Tombakbalg *B* gegen die Ausflußöffnung gepreßt wird. Das Öffnen geschieht durch eine Spindel oder eine Überwurfmutter *M*.

6.73 *Flüssigkeitsanzeige*

Der Stand verflüssigter Gase läßt sich in Glasgefäßen am einfachsten durch die Sichtstreifen verfolgen; diese Möglichkeit entfällt bei Metallvakuumgefäßen und Gasverflüssigungsapparaten mit Metallmantel. In diesen Fällen werden Schwimmer verwendet oder manometrische Vorrichtungen, wie sie zuerst von HAMPSON benutzt wurden (*Hampsonmeter*).

Das in Abb. 409 dargestellte *Hampsonmeter* besteht aus einem geschlossenen Manometer *M*, das mit Apiezonöl gefüllt ist, und zwei Glasröhren G_1 und G_2, von denen G_1 in die Flüssigkeit eintaucht, während G_2 in den Dampfraum ragt.

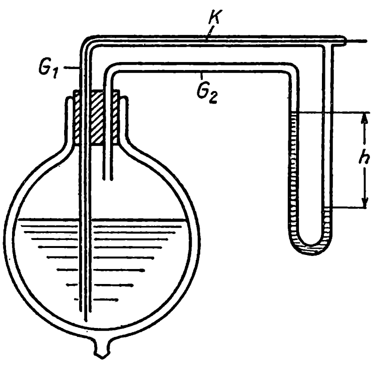


Abb. 409 Hampsonmeter

In den Schenkel G_1 ist ein Kupferdraht *K* eingekittet, der dem unteren Rohrende so viel Wärme zuführt, daß dort die Flüssigkeit verdampft. Infolgedessen herrscht in G_1 ein Überdruck, der der Flüssigkeitshöhe proportional ist. An Stelle des Kupferdrahtes kann am unteren Ende von G_1 auch eine kleine elektrische Heizspule angebracht werden. Da die Flüssigkeitsdichten von Wasserstoff bzw. Helium nur 0,071 bzw. 0,124 g/cm^3 betragen, müssen für diese Flüssigkeiten Schrägrohrmanometer mit kleiner Neigung benutzt werden.

Sofern die Konstruktion des Kryostaten eine *Schwimmeranzeige* erlaubt, sind diese besonders für Wasserstoff und Helium vorzuziehen. Der Schwimmer besteht für flüssige Luft aus Kork, an dem eine leichte Stange aus dünnwandigem Glasrohr oder Aluminiumrohr befestigt ist. Bei großem Schwimmergewicht muß dieses an einem Faden, der über eine Rolle läuft, von einem Gegengewicht kompensiert werden. Nach BABISKIN (*33*) eignet sich für flüssiges Helium als Schwimmersubstanz *Polystyrolschaum*, dessen Dichte nur 0,04 g/cm^3 beträgt. Der Schwimmer kann auch aus dünnem Blech von 0,05 mm Stärke bestehen.

WEXLER und CORAK (*981*) benutzen zur Flüssigkeitsstandanzeige sehr dünne Platindrähte von 0,5 μ Dicke und 5 mm Länge, beheizen diesen mit konstantem Strom und messen dessen Widerstand in der Flüssigkeit bzw. im Dampf. Für

flüssigen Stickstoff beträgt das Verhältnis des Spannungsabfalls etwa 1 : 5, in flüssigem Helium bis zu 1 : 500, wenn der Flüssigkeitsspiegel die Höhe des Heizdrahtes unterschreitet.

6.74 *Konstanthalten eines Flüssigkeitsspiegels*

Zum Einstellen konstanter Temperaturen in Kryostaten muß der Flüssigkeitsspiegel auf konstanter Höhe gehalten werden, um die Wärmeableitung zur Meßapparatur nicht zu verändern. Vielfach soll auch zur Entlastung des Bedienungspersonals das Nachfüllen von flüssiger Luft in Kryostaten, Vorkühlgefäßen oder Ausfrierfallen selbsttätig erfolgen.

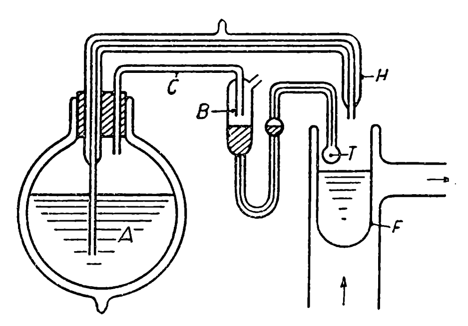


Abb. 410 Automatisches Nachfüllen von flüssiger Luft

Eine von Feld und Klein (*273*) angegebene Vorrichtung zum automatischen Nachfüllen einer Ausfriertasche ist in Abb. 410 dargestellt. Der Regler besteht aus einem kleinen Gasthermometer *T*, das mit trockener Luft gefüllt ist und dessen mit Quecksilber gefülltes Manometer die Öffnung *B* der Druckausgleichleitung *C* schließt, sobald die Temperatur des Thermometerkölbchens steigt. Das ist der Fall, wenn das Flüssigkeitsniveau in der Falle *F* gesunken ist und

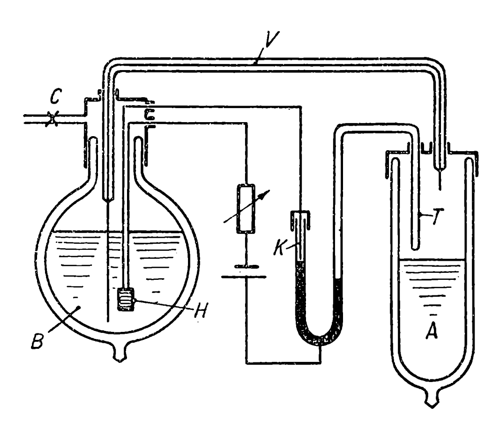


Abb. 411 Automatischer Regler zum Konstanthalten eines Flüssigkeitsspiegels

das Gasthermometer freiliegt. Der im Vorratsgefäß *A* infolge Wärmezufluß vorhandene Dampfdruck drückt die flüssige Luft durch den Vakuummantelheber *H* in die Ausfrierfalle, bis diese wieder das Kölbchen *T* berührt und die Öffnung *B* freigegeben wird. Dieser Regler arbeitet sehr zuverlässig, benötigt keine elektrischen oder pneumatischen Hilfsmittel und läßt sich auch auf flüssigen Wasserstoff anwenden.

Eine Anordnung von SHERWOOD (*850*), die in Abb. 411 vereinfacht dargestellt ist, benutzt zur Flüssigkeitsanzeige ebenfalls ein Gasthermometer *T*, dessen offener Manometerschenkel einen einstellbaren Platinkontakt *K* schließt, wenn der Flüssigkeitsspiegel im Kryostaten *A* soweit abgesunken ist, daß die Temperatur in *T* merklich ansteigt. Bei Kontaktgabe wird durch den elektrischen 25 W-Heizer *H*, der sich im Vorratsgefäß *B* unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet, soviel flüssige Luft verdampft, daß diese über den Vakuumheber *M* nach *A* fließt. Zum Ausgleich der natürlichen Verdampfungsverluste ist die Abschlußkappe von *B* mit einem einstellbaren Abdampfhahn *C* versehen.

Weitere Vorrichtungen zum Nachfüllen auf ein konstantes Niveau von flüssiger Luft oder Stickstoff wurden von LOUNSBURY (*612*), FRED und RAUH (*285*) und QUINNEL und FUTCH (*760*) angegeben.

6.75 *Regeleinrichtung für konstanten Dampfdruck in Kryostaten*

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß durch Aufrechterhalten eines bestimmten Dampfdruckes die Temperatur in einem Kryostaten, der mit flüssigem Stickstoff, Wasserstoff oder Helium gefüllt ist, konstant gehalten werden

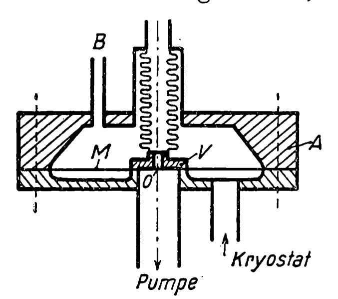


Abb. 412 Druckregler nach SOMMERS

kann. Auf diese Weise läßt sich z. B. die Temperatur eines Heliumbades zwischen 1,5 und 4,2° K bequem auf 0,01° und darunter konstant halten. Um von einer manuellen Regelung der Pumpgeschwindigkeit unabhängig zu sein, werden automatische Regeleinrichtungen verwendet.

Der von SOMMERS (*877*) konstruierte *Druckregler*, dessen Anordnung in Abb. 412 dargestellt ist, wird zwischen Pumpe und dem Kryostaten eingeschaltet und gestattet, den Druck auf 1 Torr konstant zu halten. Zu diesem Zweck ist in einem geteilten Messinggehäuse *A* eine Membran *M* aus *Neopren* von 0,7 bis 1,5 mm Stärke angebracht, an der eine Ventilplatte *V* befestigt ist, die den Pumpstutzen teilweise freigibt, wenn der Druck im Kryostaten höher als der bei *B* zugeführte Bezugsdruck ist. Um ein stabiles Arbeiten

des Reglers zu erreichen, ist V mit einer feinen Bohrung O versehen, durch welche der Druck zu beiden Seiten der Ventilplatte teilweise ausgeglichen wird. Mit diesem Druckregler läßt sich die Temperatur eines Heliumbades zwischen 1,4 und 4,6° K auf 0,001° konstant halten.

Von ANDREW (*19*) wird ein Servomechanismus beschrieben, bei dem zwischen Pumpe und Kryostat ein Nadelventil geschaltet ist, das motorisch durch ein Differentialmanometer mit Photozellenkompensation betätigt wird.

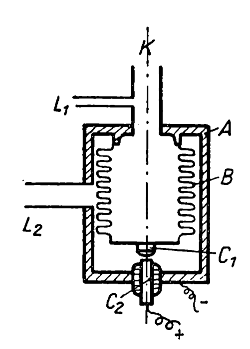


Abb. 413 Differentialmanometer nach ŠIMON

Für die Untersuchung der Supraleitung hat ŠIMON (*863*) eine Temperaturregelung in einem Helium-Kryostaten angegeben, die gestattet, den Dampfdruck auf jeden beliebigen Wert einzustellen. Zwischen Pumpe und Kryostat ist ein elektromagnetisches Ventil angeordnet, das von einem empfindlichen Differentialmanometer unter Zwischenschaltung eines Thyratrons betätigt wird. Das in Abb. 413 dargestellte Manometer besteht aus einem Tombak-Faltenbalg B in einem Metallgehäuse A, an das bei K der Heliumkryostat angeschlossen wird, während zwischen den Zuleitungen L_1 und L_2 ein Verbindungshahn liegt, der beim Betrieb geschlossen ist. Steigt der Dampfdruck über den eingestellten Wert, so schließen sich die Silberkontakte C_1 und C_2, zünden das Thyratron und geben die Verbindung mit der Pumpe für kurze Zeit frei. Das Manometer arbeitet zwischen Atmosphärendruck und etwa 20 Torr und spricht auf Druckdifferenzen von 0,3 Torr entsprechend einer Temperaturänderung von 0,0004° bzw. 0,004° K bei 3,9 bzw. 2,0° K an.

6.76 *Aufbau von Kryostaten*

Die Konstruktion eines Kryostaten hängt vom Temperaturbereich, dem Verwendungszweck und von der Menge des zur Verfügung stehenden flüssigen Heliums oder Wasserstoffs ab. Bei sehr kleinen Verflüssigern und bei solchen nach dem SIMONschen Expansionsverfahren wird dieser zweckmäßig bereits so ausgebildet, daß die experimentellen Untersuchungen in diesem selbst durchgeführt werden.

Wird flüssiger Wasserstoff oder Helium in Versuchsgefäße gefüllt, so wird die dabei verdampfende Flüssigkeit durch Sammelleitungen, die mit gasdichten Ventilen versehen sind, in das Gasometer zurückgeleitet. Vielfach werden in den Räumen getrennte Abpumpleitungen großer lichter Weite für Helium und Wasserstoff verlegt, um diese Flüssigkeiten bei niedrigen Drücken verdampfen zu können. Soll der Kryostat an eine solche Ringleitung angeschlossen werden, so muß vor dem Öffnen des Hauptventils zunächst die Verbindungsleitung zwischen beiden evakuiert werden, um eine Verunreinigung des Heliums bzw. Wasserstoffs durch Luft zu vermeiden.

Eine Standardausführung eines Kryostaten für Wasserstoff oder Stickstoff in einem Glasvakuumgefäß ist in Abb. 414 dargestellt. Das DEWAR-Gefäß A ist mit einer konischen Metallkappe B mit zylindrischem Rohransatz verschlossen, der

durch eine Gummimuffe *G*, die innen mit Gummilösung bestrichen ist, gegen das Glas abgedichtet wird. Diese Abdichtung genügt immer, da beim Abpumpen der Flüssigkeit der Gummischlauch angepreßt wird und Überdrücke von nur einigen cm Hg auftreten. In ähnlicher Weise wird das Versuchsgefäß *V* durch einen zylindrischen Rohransatz der Kappe geführt und mit einem Gummischlauch abgedichtet. Zur Füllung des Kryostaten dient ein Vakuummantelheber oder ein isoliert durch die Kappe geführter Füllstutzen *S*, an den durch

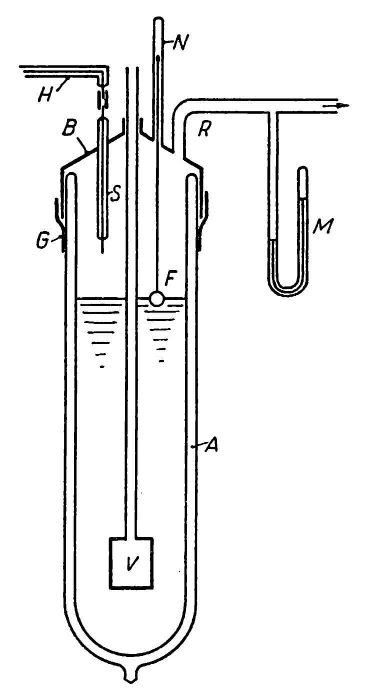


Abb. 414 Glaskryostat

einen kurzen Gummischlauch der Heber *H* des Vorratsgefäßes angeschlossen wird. Der Schwimmer *F*, dessen leichte Spindel in einem Glasrohr *N*, das in die Kappe eingekittet ist, geführt wird, dient zur Flüssigkeitsanzeige. Durch ein weites Abpumprohr *R*, das an die Pumpleitung und das Gasometer angeschlossen wird, läßt sich der Gleichgewichtsdampfdruck im Kryostaten einstellen; das Manometer *M* dient zur Messung des Dampfdruckes. Bei hohen Abpumpgeschwindigkeiten und kleinen Dampfdrücken muß die Druckmeßstelle bis unmittelbar an die Flüssigkeitsoberfläche geführt werden, damit die Druckanzeige nicht durch den Druckabfall des Pumpstutzens verfälscht wird.

Für Wasserstoff und Helium umgibt man den Glaskryostaten mit einem zweiten DEWAR-Gefäß mit flüssiger Luft oder Stickstoff, um den Wärmezustrom zu verringern (*619*).

Ein Metallkryostat, der gegenüber dem Glaskryostaten den Vorteil der leichteren Beobachtungsmöglichkeit aufweist, ist in Abb. 415 dargestellt. Er besteht aus dem zylindrischen Metallbehälter *A* mit ebenem Flansch, auf den der Kryostatdeckel *B* vakuumdicht aufgesetzt wird. Die Dichtung erfolgt durch Gummi- oder Mipolamringe, die durch den auf den evakuierten Behälter wirkenden Außendruck vakuumdicht aufgepreßt werden; wird der Kryostat nur selten geöffnet, ist eine Weichlötung vorzuziehen. Nach WEXLER, CORAK und CUNNINGHAM (*982*) ist auch *Golddraht* von 0,5 mm Stärke, der zwischen Deckel

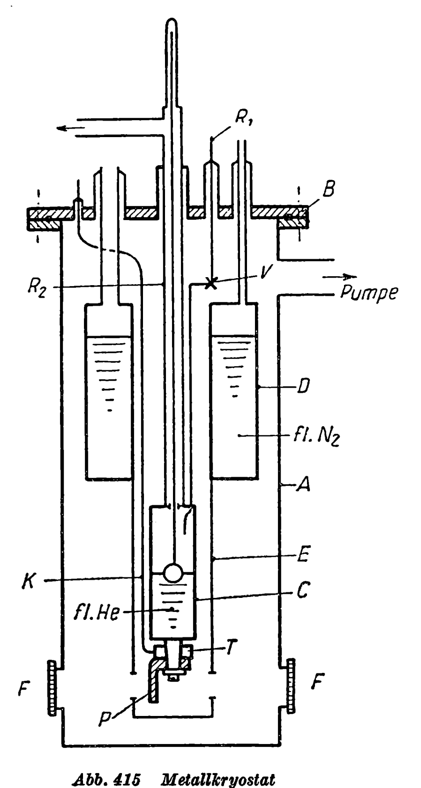


Abb. 415 Metallkryostat

und Behälterflansch gepreßt wird, vollkommen dicht. Am Kryostatendeckel werden die Halte- und Zuleitungsrohre aus Neusilber für das Heliumgefäß *C* und den mit flüssiger Luft oder Stickstoff gefüllten Kühlbehälter *D* eingelötet, wobei zur Verringerung der Wärmeableitung an den Deckel doppelwandige Durchführungen verwendet werden müssen. Durch den an *D* befestigten zylindrischen Strahlungsschirm *E* aus Kupferblech, der auch unten geschlossen ist, läßt sich der Wärmezufluß zum Heliumgefäß stark verringern. Das flüssige Helium wird durch das Neusilberrohr R_1 über das Kegelventil *V* eingeleitet; zum Abpumpen auf tiefere Temperaturen dient das weite Rohr R_2, in dem gleichzeitig die Flüssigkeitsanzeige herausgeführt wird. Bei vielen Unter-

suchungen lassen sich die Meßproben außerhalb des Heliumzylinders anbringen, weshalb dieser unten mit einem Konus versehen ist, an dem die Meßprobe P befestigt ist. Außerdem wird auf diesen das Meßvolumen T eines kleinen Gasthermometers geschoben, das durch eine feine V2A- oder Neusilberkapillare K mit dem Manometer verbunden ist. Um optische Messungen bei tiefen Temperaturen ausführen zu können, sind vakuumdichte, optisch plane Fenster F im Außenbehälter vorgesehen und der Schirm E mit passenden Öffnungen versehen.

Ähnliche Konstruktionen wurden bereits in § 3 behandelt; von ROBERTS (*780*) wird ein speziell für optische Absorptionsmessungen geeigneter Kryostat beschrieben, der bis herab zu 1° K geeignet ist.

Weitere Konstruktionen von Glas- und Metallkryostaten stammen von KAMERLINGH ONNES (*494*), HARDY und HULM (*370*), ROMAND und VODAR (*798*), KEESOM und LISMAN (*527*); vielfach werden kleine Verflüssiger für Wasserstoff oder Helium mit Meßkryostaten zusammengebaut, wie bei den Apparaten von DAUNT und JOHNSTON (*195*) und JONES (*479*).

Sofern sich die Meßprobe nicht selbst in flüssigem Helium befindet, sondern z. B. an einem Metallkryostaten befestigt ist, muß dieser durch sehr hohes Vakuum gegen Wärmezustrom durch Leitung und Konvektion geschützt werden. Da alle Gase mit Ausnahme von Helium ausgefroren sind, ist es nur erforderlich, daß dessen Partialdruck unter $5 \cdot 10^{-9}$ Torr liegt. Metallkryostaten werden daher dauernd durch eine Diffusionspumpe evakuiert oder, wenn sie abgeschmolzen sind, durch *Aktivkohle* ausgepumpt, die durch flüssiges Helium gekühlt wird. Zur Messung des Partialdruckes läßt sich nach GARFUNKEL und WEXLER (*298*) ein käufliches *Massenspektrometer* benutzen, das auf die Masse des Heliums fest eingestellt ist.

Bezüglich der Handhabung von Kryostaten sind einige Bemerkungen angebracht, vor allem, wenn diese mit flüssigem Wasserstoff oder Helium gefüllt werden sollen. Dieser wird im allgemeinen aus einem Transportgefäß (s. Abb. 409) gefüllt, das mit einer Metallkappe verschlossen und mit drei thermisch isolierten Durchführungen ausgerüstet ist. Die erste besteht aus einem dünnwandigen Neusilberrohr und reicht bis auf den Boden der Vorratsflasche; die beiden anderen Rohre dienen zum Anschluß an die Wasserstoffrückleitung zum Gasometer bzw. der Druckleitung. Zum Überhebern von Wasserstoff wird der Vakuumheber des vorher evakuierten Kryostaten durch einen kurzen Gummischlauch mit dem Steigrohr der Vorratsflasche verbunden, die Abdampfleitung abgeklemmt und über den dritten Anschluß ein geringer Wasserstoffüberdruck von einigen cm Hg eingeführt, durch den der flüssige Wasserstoff in den Kryostaten gedrückt wird. Ist die Füllung beendet (Beobachtung durch den Sichtstreifen, Schwimmer), wird der Wasserstoff-Überdruck abgestellt, der Heber abgesperrt und die Schlauchverbindung gelöst, nachdem sie vorher durch ein kleines Heißluftgebläse aufgetaut worden ist.

Das Füllen mit flüssigem *Helium* erfolgt in derselben Weise, doch wird vorher der Kryostat mit flüssiger Luft vorgekühlt, um die Verdampfungsverluste an flüssigem Helium zu verringern. In den meisten Fällen stellt man den Meßkryostaten unmittelbar neben dem Verflüssiger auf und hebert während des Verflüssigungsvorganges bereits über.

Soll das Heliumbad auf tiefere Temperaturen abgepumpt werden, so treten sowohl physikalische als auch rein technische Probleme auf, die kurz erwähnt werden sollen. Wie aus der Dampfdruckkurve von Helium (s. Tabelle 25) hervorgeht, muß über dem Heliumbad bereits ein Vakuum von 0,12 Torr aufrechterhalten werden, wenn die Siedetemperatur 1,0° K betragen soll. Die Saugleistung der hierfür benötigten Pumpe hängt sowohl von der zu erreichenden Temperatur als auch von der verdampfenden Flüssigkeitsmenge, d. h. von der Güte der thermischen Isolation des Heliumgefäßes ab.

Von KEESOM (*509*) wird ein Kryostat beschrieben, der Temperaturen unterhalb von 1° K zu erreichen gestattet und von speziell zu diesem Zweck konstruierten Pumpen evakuiert wird, deren Saugleistung bei 10^{-3} Torr 270 l/sec beträgt (*295*). Mit zwei parallelgeschalteten Pumpen, deren Saugstutzen 18 cm Durchmesser besaßen, konnte in einem Raum von 300 cm^3 eine Temperatur von 0,85° K, in einem kleineren Volumen 0,71° K aufrechterhalten werden. Beim Abpumpen flüssigen Heliums hört nach Unterschreiten des λ-Punktes bei 2,19° K die Dampfblasenentwicklung plötzlich auf, da infolge des anomal hohen Wärmeleitvermögens von Helium II keine Temperaturdifferenz im Bad vorhanden ist und das Helium von der Oberfläche abdampft.

Das zweite Problem, das in Heliumkryostaten unterhalb des λ-Punktes auftritt, hängt mit der Existenz des von ROLLIN und SIMON (*796*) zuerst vermuteten Heliumfilms an festen Oberflächen zusammen (*650*), durch den die große Verdampfungsgeschwindigkeit beim Abpumpen eines Gefäßes erklärt wird. Der Heliumfilm kriecht an den Wänden des Pumpstutzens hoch, verdampft an dessen warmen Ende und wird aus dem Heliumbehälter dauernd nachgeliefert. AMBLER und KURTI (*17*) haben diese Vermutung experimentell verfolgt und gefunden, daß dieser zusätzliche Verlust verringert werden kann, wenn man das Verbindungsrohr von Heliumgefäß und Pumpe geeignet dimensioniert. Ein Neusilberrohr von 0,1 mm Wandstärke, dessen warmes Ende eine Temperatur von 20° K besitzt, muß mindestens 70 mm lang sein, um den Film innerhalb des Rohres bereits zum Verdampfen zu bringen.

Von den vielen technologischen Problemen, die in der Physik der tiefsten Temperaturen auftreten, sind die Untersuchungen von CORAK und WEXLER (*168*) an Metall-Glas-Verschmelzungen hervorzuheben. Sie fanden, daß *Kovar*-Verbindungen nicht vollkommen dicht sind und untersuchten Verschmelzungen von *Kupfer*, *Zirkon* und *Wolfram* mit verschiedenen *Corning*-Gläsern, wobei die Dichtigkeit mit Helium-Lecksuchern festgestellt wurde.

6.77 *Kryostate für Temperaturen zwischen denen der flüssigen Gase (581)*

Bereits in § 6.66 wurden *Desorptions-Kryostate* hervorgehoben, mit denen fast beliebige Temperaturen zwischen flüssigem Stickstoff und Wasserstoff bzw. zwischen Wasserstoff und Helium hergestellt werden können. Von KAMERLINGH ONNES (*493*) wurde in Leiden ein Wasserstoffdampf-Kryostat konstruiert, bei dem der mit flüssigem Wasserstoff vorgekühlte Dampf elektrisch erwärmt wird und den Versuchsraum mit einer auf 0,01° K konstanten Temperatur durchströmt. Der Apparat eignet sich für Messungen zwischen 20 und 55° K.

Auf demselben Prinzip beruht der von KAMERLINGH ONNES und TUYN (*501*) konstruierte Heliumdampf-Kryostat, der zwischen 4 und 14° K benutzt werden kann. Dieser besteht, wie in Abb. 416 dargestellt ist, aus dem versilberten Vakuummantelgefäß *A*, das über den Vakuumheber *H* mit flüssigem Helium gefüllt wird, und einem zweiten Vakuumglasgefäß *B*, dessen Öffnung nach unten gerichtet ist. Innerhalb von *B* ist eine elektrische Heizwicklung C_1 und darüber ein Kupferbecher *K* angeordnet, dessen Mantel außen von Heliumdampf umspült wird. Im Innern von *K* befindet sich das Widerstandsthermometer *Th* und die zu untersuchende Meßprobe *P*. Nachdem zunächst *A* mit flüssigem Helium gefüllt wird, verdampft man dieses durch die Heizwicklung, wobei der Heliumdampf durch den zwischen *B* und *K* vorhandenen Spalt strömt und durch das doppelwandige Rohr *R* entweicht. Trotz dieser einfachen Anordnung erwies sich die Temperatur innerhalb von *K* als homogen; durch eine zweite Heizwicklung C_2 wird der Dampf auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

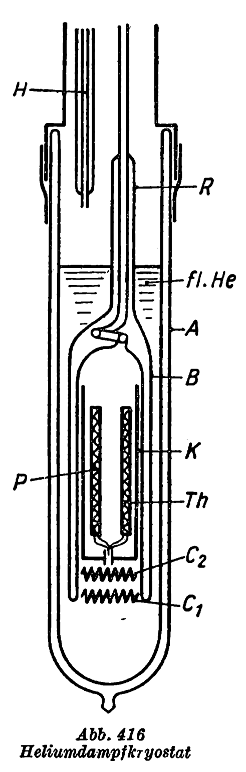


Abb. 416
Heliumdampfkryostat

Von der anderen Möglichkeit, das Temperaturgebiet oberhalb der normalen Siedetemperatur nutzbar zu machen, wird im *Druckkryostaten* Gebrauch gemacht. Der von KEESOM und LISMAN (*527*) konstruierte Wasserstoff-Druckkryostat, mit dem Temperaturen zwischen 20 und 27° K erreicht werden können, besteht aus einem druckfesten, zylindrischen Behälter, der in einem DEWAR-Gefäß angeordnet ist. Dieser wird zunächst von außen mit flüssigem Wasserstoff vorgekühlt, dann mit diesem gefüllt und druckfest verschlossen. Durch Wasserstoffgas, das in das DEWAR-Gefäß eingeleitet wird, kann der Gleichgewichtsdruck im Druckbehälter bis auf etwa 5 at erhöht werden, was einer Temperatur von 27,5° K entspricht.

Nach ähnlichen Überlegungen wurde von MATHIAS, CROMMELIN, KAMERLINGH ONNES und SWALLOW (*618*) ein *Helium-Druckkryostat* gebaut, dessen Anwendungsbereich bis 5,25° K entsprechend einem kritischen Druck von 2,26 at reicht.

6.8 Adiabatische Entmagnetisierung (*132, 241, 300, 333, 581, 862, 882*)

Die experimentellen Methoden der Tieftemperaturphysik, die unterhalb von 1° K angewandt werden, unterscheiden sich grundsätzlich von den üblichen Verfahren bei höheren Temperaturen, bei denen ein verflüssigtes Gas als Thermostatenflüssigkeit verwendet wird. Wie in § 6.76 gezeigt wurde, läßt sich nach dieser Methode durch Abpumpen von flüssigem Helium noch eine Temperatur von 0,71° K erreichen. Um wesentlich niedrigere Temperaturen zu erzielen, wendet man ein grundsätzlich anderes Verfahren an, das als *adiabatische Entmagnetisierung* bezeichnet wird und unabhängig voneinander von DEBYE (*204*)

und GIAUQUE (*306*) im Jahre 1926 vorgeschlagen wurde (s. § 1.65). Die Methode besteht darin, ein geeignetes *paramagnetisches Salz* isotherm zu magnetisieren, thermisch zu isolieren und das magnetische Feld wieder abzuschalten. Die ersten erfolgreichen experimentellen Nachprüfungen dieses Vorschlages durch DE HAAS und WIERSMA (*364*) in Leiden, GIAUQUE und McDOUGALL (*309*) in Berkeley und KURTI und SIMON (*578*) in Oxford in den Jahren 1933/34 lieferten Temperaturen von der Größenordnung 0,01° K. Heute ist dieses Verfahren zu einer Standardmethode entwickelt worden, mit der sogar Temperaturen bis 0,001° K hergestellt werden können.

6.81 *Allgemeines, Grundlagen (202, 203, 544, 883)*

Da der Entmagnetisierungsvorgang adiabatisch, d. h. isentropisch erfolgt, geht man zweckmäßig von Entropiebetrachtungen des „Kühlmediums" aus. Ziehen wir z. B. die adiabatische Expansion eines idealen Gases nach dem SIMON-Verfahren (s. § 6.64) zum Vergleich heran, so hängt offensichtlich die nach der Expansion erreichte Temperatur vom Entropieunterschied des Gases während der isothermen Kompression ab. Um nach dieser Methode eine Temperaturerniedrigung zu erhalten, muß die Entropie außer von der Temperatur von einem zweiten, *äußeren* Parameter, im Falle des Gases vom *Druck*, abhängen.

Die DEBYE-GIAUQUEsche Theorie der adiabatischen Entmagnetisierung geht davon aus, daß geeignete paramagnetische Salze bei tiefen Temperaturen eine von einem äußeren Magnetfeld abhängige Entropie besitzen und magnetische Feldstärke H und Magnetisierung M eine ähnliche Rolle spielen, wie Druck p und Volumen V eines Gases. Für ein *ideales* paramagnetisches Salz und nicht zu hohe magnetische Feldstärken gilt das CURIE-Gesetz

$$M = C \frac{H}{T}, \tag{6/86}$$

worin C die CURIE-Konstante ist, deren Wert von der Konzentration und dem magnetischen Moment der paramagnetischen Ionen abhängt.

Wendet man auf diese Substanz die Hauptsätze der Thermodynamik an, so gilt

$$T dS = dU + M dH, \tag{6/87}$$

$$T dS = dU' - H dM, \tag{6/88}$$

worin

$$U' = U + H \cdot M. \tag{6/89}$$

Es ist bedeutungslos, ob man U oder U' als *innere Energie* des Salzes ansieht; dies hängt nur davon ab, ob man das Produkt $H \cdot M$ in die Energie des Salzes oder des Magneten einführt. In beiden Fällen stellt Gleichung (6/89) das magnetische Analogon zur *Enthalpie* dar.

Führt man aus den Gleichungen (6/87) und (6/88) die spezifischen Wärmen

$$c_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \tag{6/90}$$

und

$$c_M = \left(\frac{\partial U'}{\partial T}\right)_M = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M \tag{6/91}$$

ein und wendet den I. Hauptsatz auf diese an, so ergibt sich

$$T dS = c_H dT + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH, \tag{6/92}$$

$$T dS = c_M dT - T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM. \tag{6/93}$$

Für eine isentropische Entmagnetisierung ($dS = 0$) ergibt sich aus Gleichung (6/92) die Temperaturänderung

$$dT = -\frac{T}{c_H}\cdot\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH. \tag{6/94}$$

Da gewöhnlich $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ negativ ist, wird sich das Salz beim Entmagnetisieren ($dH < 0$) abkühlen; ist c_H und $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ innerhalb eines bestimmten Bereiches konstant, wird die Temperaturänderung der Änderung der magnetischen Feldstärke proportional. Die gesamte Temperaturänderung für eine Entmagnetisierung von H auf H_0 findet man durch Integration der Gleichung (6/94)

$$T - T_0 = -\int_{H_0}^{H} \frac{T}{c_H}\cdot\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH, \tag{6/95}$$

und da nach Gleichung (6/90) $\frac{T}{c_H} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H$:

$$T - T_0 = -\int_{H_0}^{H} \left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H dH. \tag{6/95a}$$

Die Entropieabnahme während der isothermen Magnetisierung ergibt sich aus Gleichung (6/93) zu

$$S(H = 0,\ T = T_1) - S(H = H_1,\ T = T_1) = \int_0^{M(H_1, T_1)} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM, \tag{6/96}$$

wenn T_1 die Ausgangstemperatur und H_1 die Magnetisierungsfeldstärke bedeuten. Diese Entropiedifferenz muß gleich der sein, die nach der Entmagnetisierung beim Feld $H = 0$, der Temperatur T_2 und dem Ausgangszustand $H = 0$, $T = T_1$ vorhanden ist, d.h.

$$S(H = 0,\ T = T_1) - S(H = 0,\ T = T_2) = \int_{T_2}^{T_1} \frac{c_0}{T}\, dT, \tag{6/97}$$

wenn c_0 die spezifische Wärme beim Feld Null ist. Durch Vergleich von (6/96) und (6/97) findet man

$$\int_0^{M(H_1, T_1)} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM = \int_{T_2}^{T_1} \frac{c_0}{T}\, dT. \tag{6/98}$$

Sind im Bereich der Anfangstemperatur T_1 die Beziehungen zwischen M, H und T bekannt, und kennt man den Verlauf der spezifischen Wärme c_0 zwischen

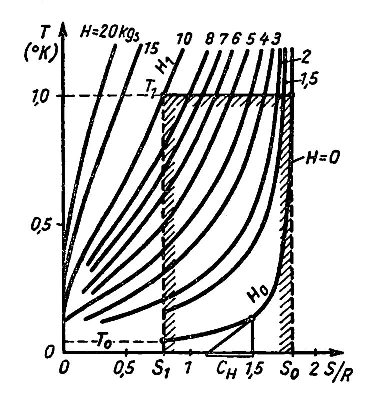


Abb. 417 T-S-Diagramm für Eisen-Ammoniumalaun

T_1 und T_2, so kann man aus Gleichung (6/98) die Endtemperatur T_2 für gegebene Anfangszustände berechnen. Bei der Anfangstemperatur T_1 lassen sich oftmals die magnetischen Ionen des Gitters als frei und unabhängig betrachten. Das bedeutet, daß M eine Funktion von $\frac{H}{T}$ allein ist und in Gleichung (6/98) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M$ durch $\frac{H}{T}$ ersetzt werden kann; in diesem Fall läßt sich schreiben

$$\int_0^{M(T_1, H_1)} \frac{H}{T}\, dT = \int_{T_2}^{T_1} \frac{c_0}{T}\, dT. \tag{6/99}$$

Um eine Vorstellung vom Verlauf der Kurven $H = \text{const}$ zu geben, ist in Abb. 417 das T-S-Diagramm für *Eisen-Ammonium-Alaun* ($FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\, H_2O$) dargestellt. Bei der Magnetisierung von $H = 0$ auf H_1 bei der Tempe-

ratur T_1 muß die Magnetisierungswärme $T_1(S_0 - S_1)$ abgeführt werden. Wird die Probe adiabatisch wieder auf die Feldstärke $H = 0$ entmagnetisiert, so fällt die Temperatur auf den Wert T_2, der um so niedriger liegt, je höher H_1 gewählt worden ist.

Aus der in der Abbildung eingetragenen geometrischen Konstruktion für die spezifische Wärme c_H ist ersichtlich, daß sich die Tangentenneigung $\frac{dS}{dT}$ wie $\frac{c_H}{T}$ verhält. Die spezifische Wärme erreicht vom Nullpunkt ausgehend zunächst ein Maximum, fällt dann auf sehr kleine Werte und wächst erst wieder bei höheren Temperaturen weiter an, wenn der Anteil der Gitterschwingungen merklich ins Gewicht fällt (vgl. § 3.295).

Auf die sehr wichtige Frage, inwieweit ein Körper, der durch ein entmagnetisiertes Salz im Gebiet von 1° K abgekühlt wird, mit dem Salz in thermisches Gleichgewicht kommt, wird von CASIMIR (*131*) hingewiesen. Er nimmt an, daß die Zahl der noch nicht eingefrorenen Freiheitsgrade sehr gering ist, eine Anwendung der statistischen Mechanik vielleicht nicht mehr statthaft ist und demnach von einer Temperatur im üblichen Sinn nicht gesprochen werden darf. Andrerseits sind die für das magnetische Verhalten verantwortlichen Spin-Freiheitsgrade noch beweglich, miteinander in Wechselwirkung und besitzen die *Spin-Temperatur* T_s, die von der *Gittertemperatur* T_g verschieden sein kann.

6.82 *Eigenschaften paramagnetischer Salze (165)*

Nach der klassischen Theorie des Paramagnetismus findet man die Magnetisierung M eines Salzes, das pro cm³ N Atome mit dem magnetischen Moment μ besitzt, zu

$$M = N\mu L(a), \tag{6/100}$$

worin $a = \frac{\mu H}{kT}$ und die LANGEVIN-Funktion $L(a)$

$$L(a) = \operatorname{Cot} a - \frac{1}{a} \tag{6/101}$$

ist. Für $a \ll 1$ wird $L(a) = \frac{a}{3}$ und

$$M = \frac{N\mu^2 H}{3kT}. \tag{6/102}$$

Aus Gleichung (6/102) ergibt sich die *magnetische Suszeptibilität* χ zu

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}, \tag{6/103}$$

d.h. das CURIE-Gesetz mit der CURIE-Konstanten $C = \frac{N\mu^2}{3k}$. Für größere Werte von a, d.h. hohe magnetische Feldstärken und tiefe Temperaturen, nähert sich die Magnetisierung M einem Grenzwert (Sättigung), wie aus Abb. 77 hervorgeht.

Die bereits in § 1.65 besprochene quantentheoretische Behandlung des Paramagnetismus geht von der Richtungsquantelung des Drehimpulses J aus, für den $2J + 1$ diskrete Einstellungen im äußeren Magnetfeld möglich sind. Es ergibt sich daraus für die Suszeptibilität die Beziehung

$$\chi = \frac{N g^2 J(J+1)}{3kT} \mu_B^2 = \frac{N p^2 \mu_B^2}{3kT}, \qquad (6/104)$$

wobei $\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$ das BOHRsche *Magneton* und g der LANDÉ-Faktor ist, der für einen Elektronenspin den Wert 2 erhält.

Die Größe p bedeutet die effektive Anzahl von BOHRschen Magnetonen

$$p = g\sqrt{J(J+1)}. \qquad (6/105)$$

Mit $N = 10^{22}$ Atom/cm³ und $\mu \approx 10^{-20}$ CGS wird die Volumensuszeptibilität etwa $0{,}0025 \cdot \frac{1}{T}$, d.h. für Zimmertemperatur wird $\chi \approx 10^{-5}$, für $T = 0{,}3°$ ergibt sich $\chi \approx 10^{-2}$. Berechnet man nach Gleichung (6/105) die effektive Magnetonzahl für die Ionen der *Eisengruppe*, so stimmen die theoretischen Werte nur dann mit den experimentell gemessenen Suszeptibilitäten überein, wenn man nach SOMMERFELD, BOSE und STONER

$$p = 2\sqrt{S(S+1)}$$

einsetzt, d.h. nur die Spinquantenzahl S berücksichtigt. In Tabelle 107 sind die entsprechenden Werte für die Eisengruppe zusammengestellt.

Berücksichtigt man Gleichung (6/104), so ergibt sich die Entropieänderung bei der isothermen Magnetisierung nach Gleichung (6/96) zu

$$S(H_1, T_1) = S(0, T_1) - \frac{1}{6} Nk \left(\frac{p\mu_B H}{kT}\right)^2. \qquad (6/106)$$

Tabelle 107 Effektive Magnetonzahl für Ionen der Eisengruppe

Ion	Elektr.-Konfig.	Grund-zustand	$gJ(J+1)$	$2S(S+1)$	p (exp.)
Ti^{3+}, V^{4+}	$3d^1$	$2D_{3/2}$	1,55	1,73	1,8
V^{3+}	$3d^2$	$2F_2$	1,63	2,83	2,8
Cr^{3+}, V^{2+}	$3d^3$	$4F_{3/2}$	0,77	3,87	3,8
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$3d^4$	$5D_0$	0	4,90	4,9
Fe^{3+}, Mn^{2+}	$3d^5$	$6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe^{2+}	$3d^6$	$5D_4$	6,70	4,90	5,4
Co^{2+}	$3d^7$	$4F_{9/2}$	6,54	3,87	4,8
Ni^{2+}	$3d^8$	$3F_4$	5,59	2,83	3,2
Cu^{2+}	$3d^9$	$2D_{5/2}$	3,55	1,73	1,9

Würde die Entropieänderung bei der Magnetisierung allein die Endtemperatur bestimmen, so müßten sich paramagnetische Salze mit möglichst hoher Suszeptibilität am besten eignen. Aus diesem Grund benutzten GIAUQUE und McDOUGALL (*309*) *Gadoliniumsulfat* für ihre ersten Versuche. Bei Temperaturen unterhalb von 1° K, wo die spezifische Wärme des Gitters zu vernachlässigen ist, steigt jedoch die spezifische Wärme des Salzes infolge der Wechselwirkung der magnetischen Ionen anomal an und begrenzt nach Gleichung (6/95) die kleinste erreichbare Temperatur.

Nach KURTI und SIMON (*574*) läßt sich die bei der Entmagnetisierung erreichte Endtemperatur T_2 (Abb. 417) auf Grund der Quantenbeschreibung des paramagnetischen Salzes folgendermaßen abschätzen. Auch ohne äußeres Magnetfeld werden die Spin-Energieniveaus durch elektrostatische Effekte (STARK-Effekt), gegenseitige Wechselwirkung der magnetischen Momente und Wechselwirkung mit den magnetischen Kernmomenten in $2J + 1$ Terme aufgespalten sein, deren energetischer Abstand $k\Theta_0$ beträgt. Im Magnetfeld H wird diese gleichmäßige Aufspaltung der Niveaus $g\mu_B H$ betragen; die Besetzung und die Entropie wird durch das Verhältnis $\frac{g\mu_B H}{k T_1}$ bestimmt, wenn $T_1 \gg \Theta_0$ ist. Die Entropie des Endzustandes bei der Temperatur T_2 wird dieselbe Funktion von $\frac{k\Theta_0}{k T_2}$ sein, wie die des Anfangszustandes von $\frac{g\mu_B H}{k T_1}$ war, da S nur von der Besetzung der einzelnen Niveaus abhängt. Da die Entropie während der Entmagnetisierung konstant bleibt, ergibt sich die Endtemperatur nach diesem Modell zu

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{k\Theta_0}{g\mu_B H} = 7{,}5\,\frac{\Theta_0}{H_1}, \qquad (6/107)$$

wenn H_1 in kOe und Θ_0 in °K eingesetzt werden.

Aus Messungen der spezifischen Wärme läßt sich die Temperatur der natürlichen Aufspaltung von *Eisenammoniumalaun* $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ zu $\Theta_0 = 0{,}061$° K angeben. Für $T_1 = 1{,}2$° K und $H_1 = 14000$ Oe ergibt sich nach Gleichung (6/107) eine Temperatur $T_2 = 0{,}039$, während experimentell 0,038° K erreicht wurden.

Aus der BOLTZMANNschen Definition der Entropie

$$S = k \ln W,$$

worin W die Anzahl der unabhängigen Einstellungen des Systems ist, läßt sich die Entropie für $T \gg \Theta_0$ angeben. Sind alle Energieniveaus etwa gleich besetzt, so stellt W die Möglichkeiten dar, N Spins auf $2J + 1$ Niveaus zu verteilen, woraus

$$W = (2J + 1)^N$$

und

$$S = k \ln(2J + 1)^N = Nk \ln(2J + 1) \qquad (6/108)$$

folgt. In einem Temperaturbereich, in dem die Gitterentropie noch gering ist und der durch die magnetischen Momente der Ionen gelieferte Beitrag zur

spezifischen Wärme vernachlässigt werden kann, erreicht demnach die auf die Gaskonstante bezogene Entropie $\frac{S}{R}$ den Grenzwert $\ln(2J+1)$. Mit abnehmender Temperatur wächst die spezifische Wärme des paramagnetischen Salzes infolge des Beitrages der magnetischen Momente, der von der Größenordnung $c_m = \frac{R\Theta_0^2}{T^2}$ ist. Diese Größe, auf die zuerst CASIMIR und DU PRÉ (*134*) aufmerksam machten, läßt sich mit Hochfrequenzmethoden (*332*) sehr genau bestimmen und vom Gitteranteil separieren.

Eine ausführliche Zusammenstellung der wichtigsten Daten von paramagnetischen Salzen wird von COOKE (*165*) gegeben; Messungen der magnetischen und thermischen Eigenschaften wurden u.a. von CLARK und KEESOM (*Gadoliniumsulfat*) (*142*), BENZIE und COOKE (*55*), GIAUQUE und Mitarbeitern (*311*), DANIELS und KURTI (*Chrom-Kalium-Alaun*) (*188*), STEENLAND, KLERK, POTTERS und GORTER (*Eisen-Ammonium-Alaun*) (*890*), DIJK und AUER (*Gadoliniumsulfat*) (*211*) und DIJK und KEESOM (*Eisen-Ammonium-Alaun*) (*213*) veröffentlicht.

In Tabelle 108 sind für die wichtigsten Salze die experimentellen Daten zusammengestellt.

Tabelle 108 Ergebnisse an paramagnetischen Salzen

Salz	Grundzustand	C/Mol	g	$c_m T^2/R$
Chrom-Kalium-Alaun $CrK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	$^4F_{3/2}$	1,83	1,97	0,0165
Eisen-Ammonium-Alaun $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	$^6S_{5/2}$	4,37	2,00	0,014
Mangan-Ammonium-Alaun $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	$^6S_{5/2}$	4,375	2,00	0,034
Kupfer-Kalium-Sulfat $CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	$^2D_{5/2}$	0,445	2,45∥ 2,14⊥	0,0006
Kupfer-Sulfat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$				
Cerium-Magnesium-Nitrat $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24\,H_2O$	$^2F_{5/2}$	0,636	0,25∥ 0,84⊥	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$
Cerium-Äthyl-Sulfat $Ce(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$	—	—	3,72∥ 0,2 ⊥	0,0011
Gadolinium-Sulfat $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$	$^8S_{7/2}$	15,64	1,992	0,37
Titan-Caesium-Alaun $TiCs(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	$^2D_{3/2}$	0,130	1,25∥ 1,14⊥	$4 \cdot 10^{-5}$
Kobalt-Ammonium-Sulfat $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	$^4F_{9/2}$	—	6,45∥ 3,06⊥	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$

6.83 *Experimentelle Methoden (548, 883)*

Bei der Durchführung von Entmagnetisierungsversuchen kann entweder die Untersuchung paramagnetischer Salze den Hauptzweck darstellen oder die Aufgabe vorliegen, Meßproben in thermischen Kontakt mit dem abgekühlten Salz auf sehr tiefe Temperaturen zu bringen. In Abb. 418 ist schematisch die Versuchsanordnung zur Untersuchung der paramagnetischen Salze selbst in den einzelnen Phasen angegeben. Die meist rotationselliptische oder kugelförmige Salzprobe P wird thermisch isoliert innerhalb eines Metallbehälters A

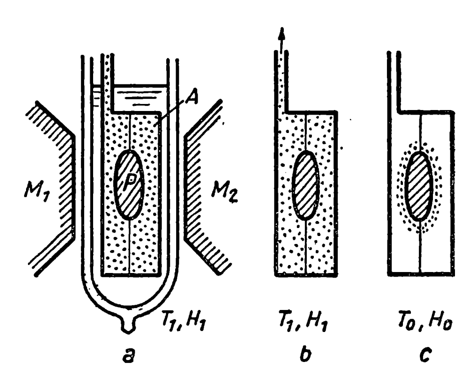


Abb. 418 Adiabatische Entmagnetisierung

befestigt, der sich zwischen den Polschuhen M_1 und M_2 eines starken Elektromagneten befindet. Zur Vorkühlung der Probe auf etwa 1° K dient das Heliumbad B, das zur Verringerung der Verdampfungsverluste von einem (nicht gezeichneten) zweiten mit flüssigem Stickstoff oder Luft gefüllten DEWAR-Gefäß umgeben ist. Bei a) wird die Probe magnetisiert und die dabei entstehende Magnetisierungswärme (vgl. Abb. 417) durch Wärmeleitung des mit Helium von einigen 10^{-2} Torr gefüllten Behälters A an das Heliumbad abgeführt. In der zweiten Phase b) wird das Ausgleichsgas auf mindestens 10^{-4} Torr abgepumpt, die Probe also thermisch isoliert. Schließlich wird bei c) der Magnet abgeschaltet bzw. der Kryostat aus dem Magnetfeld herausgeschwenkt, wobei infolge der isentropischen Zustandsänderung die Probentemperatur fällt. Diese Abkühlung bewirkt gleichzeitig eine bedeutende Drucksenkung und damit wirksamere thermische Isolation des Gefäßes A, da der Dampfdruck von Helium bereits bei 0,3° K nur noch 10^{-11} Torr beträgt.

6.831 Einzelheiten der Versuchsdurchführung

Die Wärmekapazität der paramagnetischen Salzprobe, deren Volumen zwischen 5 und 100 cm³ liegt, ist wesentlich kleiner als die eines mit flüssigem Helium gefüllten Kryostaten, weshalb auf die thermische Isolierung der Probe große Sorgfalt verwendet werden muß. Im Gegensatz zu einem Flüssigkeitskryostaten, bei dem durch Wärmezustrom mehr Flüssigkeit verdampft, die Temperatur jedoch konstant bleibt, steigt die Temperatur einer unzureichend

isolierten Salzprobe stetig an und läßt keine genauen Messungen zu. Hinzu kommt, daß unterhalb von 0,1° K die thermische Leitfähigkeit der verwendeten Salze sehr klein und durch Wärmeverluste die Temperaturverteilung inhomogen wird. Aus dem zeitlichen Anstieg der Probentemperatur nach der Entmagnetisierung läßt sich die unmittelbar nach dem Abschalten des Magneten erreichte Temperatur extrapolieren.

Aus den Abb. 81 und 82 ist zu ersehen, daß zur Bestimmung der Temperatur aus der magnetischen Suszeptibilität die Probe mit Meßspulen zu versehen ist. Da die zu messende Gegeninduktivität durch die benachbarten massiven Polschuhe beeinflußt wird, muß der Meßkryostat nach der Entmagnetisierung aus dem Magnetspalt herausgeschwenkt oder der Magnet bei feststehender Kryostatanordnung abgesenkt oder weggefahren werden. Bei eisenfreien Magnetspulen ist dies nicht unbedingt erforderlich; die Wirbelströme in den Magnetwindungen verfälschen jedoch genaue Suszeptibilitätsmessungen beträchtlich.

Zur Durchführung von Entmagnetisierungsversuchen sind demnach folgende Apparate erforderlich:

a) ein Heliumkryostat, der durch eine Vakuumpumpe großer Saugleistung auf eine möglichst niedrige Temperatur abgepumpt wird;

b) ein paramagnetisches Salz, dessen thermischer Kontakt mit dem Heliumbad willkürlich unterbrochen und wiederhergestellt werden kann;

c) ein kräftiger Elektromagnet und

d) eine Induktivitätsmeßbrücke zur Temperaturmessung.

6.832 Kryostat

Als Kryostatgefäße können versilberte Glasvakuumgefäße oder auch solche aus Metall verwendet werden; sie müssen nur einen möglichst vollkommenen Wärmeschutz bieten. Vielfach werden Strahlungsschirme (vgl. § 5.63) im DEWAR-Gefäß angebracht oder die Kryostatkappen mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Zum Abpumpen des Heliums eignet sich ein aus einer großen Drehschieberpumpe und einer Ölstrahldiffusionspumpe (Booster-Pumpe) bestehendes Pumpaggregat.

Die Trennung von Magnet und Kryostat stellt ein oft schwieriges technisches Problem dar. Wird ein relativ kleiner Elektromagnet WEISSscher Bauart mit einem Gewicht bis zu 1000 kg benutzt, wird dieser meist mit Rollen versehen und auf Schienen weggerollt. Bei großen Elektromagneten mit Gewichten zwischen 10 und 100 t ist es einfacher, den Kryostaten aus dem Magnetfeld herauszuschwenken oder auf Schienen herauszufahren. In *Leiden* und im *Bureau of Standards* wird der Kryostat an einem um eine senkrechte Achse schwenkbaren Galgen befestigt; die Pumpleitungen werden über flexible Schläuche oder drehbare Vakuumdichtungen abgeführt. Im *Bellevue*-Institut sind Kryostat, Heliumverflüssiger und Pumpen auf einem fahrbaren Gestell montiert, das an den Magneten herangeschoben werden kann. Luftmagnete, die sich durch geringes Gewicht auszeichnen, lassen sich bequem nach unten abziehen.

6.833 Meßgefäß

Der thermische Kontakt zwischen Salz und Heliumbad wird meist durch Heliumgas von geringem Druck hergestellt bzw. durch Abpumpen mit Hilfe einer Diffusionspumpe unterbrochen. Das paramagnetische Salz besitzt die Form einer Kugel oder eines gestreckten Rotationsellipsoides, um den Einfluß des *Entmagnetisierungsfaktors* auf das Ergebnis der magnetischen Messung berechnen zu können. Sollen die magnetischen Eigenschaften des Salzes selbst untersucht werden, so wird gewöhnlich ein *Einkristall* verwendet, dessen Achsenrichtung bekannt sein muß. Sollen flüssiges Helium oder eine Metallprobe durch das Salz abgekühlt werden, empfiehlt es sich, feinkörniges Salz unter hohem Druck in die gewünschte Form zu pressen. Einkristalle und gepreßte Pillen werden mit einem Schutzüberzug aus *Celluloid* oder *Glyptal* versehen; zwischen den Versuchen bewahrt man die Proben zweckmäßig in flüssigem Stickstoff auf.

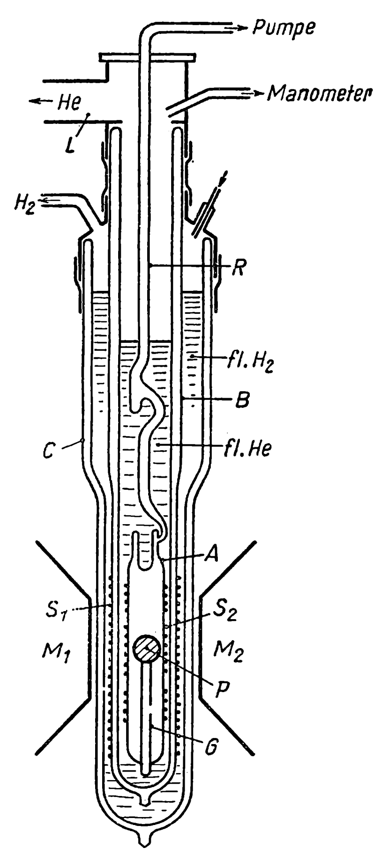


Abb. 419 Entmagnetisierungskryostat

Weichverlötete Metallgefäße als Probenrohr besitzen den Vorteil der leichteren Demontage; Glasgefäße hingegen zeigen keine Wirbelströme und beeinflussen die Temperaturmessungen nicht. Sie müssen sorgfältig versilbert werden, da bereits kleine Löcher in der Verspiegelung merkliche Strahlungsverluste ergeben.

In Abb. 419 ist ein typisches Meßgefäß, wie es in *Leiden* verwendet wird, dargestellt. Dieses besteht aus dem dünnwandigen Glasgefäß A, dem mit einer Strahlungsfalle versehenen Abpumprohr R und der Salzprobe P, die von einem dünnwandigen Glasröhrchen G gehalten wird. Dieser Behälter wird vom Heliumkryostaten B umgeben, an dessen Messingkappe die Abpumpleitung L großer lichter Weite angeschlossen ist. Die Primärspule S_1 zur Suszeptibilitätsmessung ist auf die Außenwandung von B, die Sekundärspule S_2 um das Salzgefäß A gewickelt. Das DEWAR-Gefäß B ist von einem etwas weiteren Glasvakuumgefäß C umgeben, das mit flüssigem Wasserstoff gefüllt wird und B knapp umschließt. Um den engen Feldspalt zwischen den Polen M_1 und M_2 des Elektromagneten möglichst gut auszunutzen, sind B und C im unteren Teil etwas eingezogen.

Unter günstigsten Umständen läßt sich ein Wärmezustrom von der Größenordnung 1 erg/min erreichen; im allgemeinen sind 50 erg/min noch zulässig. Die

Wärmezuleitung über das Halteröhrchen *G* läßt sich wesentlich verringern, wenn man dieses unterteilt und ein Stück paramagnetischen Salzes dazwischen befestigt. In Metallkryostaten wird das Salz meist an dünnen *Nylonfäden* aufgehängt; nach HULL, WILKINSON und WILKS (*440*) können Vibrationen der Probe z. B. durch die Diffusionspumpe die Quelle eines merklichen Wärmezustroms darstellen. Durch eine größere Zahl von Aufhängefäden lassen sich vielfach die Wärmeverluste verringern. Als ein- und ausschaltbarer Kontakt läßt sich ein *Supraleiter*, z. B. Blei, verwenden, dessen Supraleitung durch ein überkritisches Magnetfeld zerstört werden kann (*889*). Diese Methode hat sich bei mehrstufigen Verfahren (s. § 6.84) ausgezeichnet bewährt.

6.834 Magnete

Die für Entmagnetisierungsversuche erforderlichen magnetischen Induktionen liegen im allgemeinen zwischen 15 und 25 kGs, in besonderen Fällen (s. § 6.87) werden Felder bis zu 100 kGs benötigt. Das Volumen des Luftspaltes muß mindestens 20 cm³ betragen, um den Entmagnetisierungskryostaten unterbringen zu können.

Zur Herstellung dieser starken Magnetfelder sind zwei prinzipiell verschiedene Verfahren möglich: a) ein eisenarmierter Elektromagnet mit wassergekühlten Wicklungen mit Kerndurchmessern bis zu 50 und 100 cm und b) eisenfreie Luftspulen, die ebenfalls flüssigkeitsgekühlt sein müssen. Beide Magnetarten unterscheiden sich hinsichtlich der Aufteilung von Kosten und Gewicht auf den eigentlichen Magneten und auf die Stromerzeugung. Eisenmagnete besitzen ein hohes Gewicht von 3 bis 100 t, benötigen andrerseits nur relativ geringe elektrische Leistungen von 15 bis 100 kW. Beim Luftmagneten spielt das Magnetgewicht nur eine untergeordnete Rolle, dagegen sind Leistungen zwischen 1000 und 4000 kW für die Erregung aufzuwenden, womit allerdings bis zu 100 kGs erzeugt werden können.

Der Standardtyp des Eisenmagneten, der von WEISS entwickelt worden ist, besteht aus einem kräftigen U-förmigen Stahljoch mit kurzen, gedrungenen Magnetkernen, deren Achse horizontal liegt. Die elektrischen Windungen bestehen bei großen Ausführungen aus Kupferrohren, die elektrisch hintereinander, hinsichtlich des Kühlkreislaufes parallelgeschaltet sind, um den Druckabfall herabzusetzen. Mit einem Magneten mäßiger Größe und 2 t Eisengewicht können in einem Luftspalt von 4 cm Induktionen von etwa 15 kGs bei einer Leistungsaufnahme von 15 kW erzeugt werden. Ein verbesserter WEISS-Magnet wurde von BITTER (*79*) konstruiert, der bei einem Feld von 24 kGs in einem 6-cm-Spalt nur eine Leistung von 20 kW benötigt und 2 t wiegt. Größere Eisenmagneten in *Leiden*, *Bellevue* (*171*) und *Upsala* liefern Felder von 25 kGs bei 6 cm Spaltweite, wiegen zwischen 20 und 100 t und benötigen zur Erregung 80 kW und mehr.

Die maximale Luftspaltinduktion der Eisenmagneten wird durch die magnetische Sättigung der konischen Polschuhe begrenzt, die aus diesem Grunde aus *Kobaltstahl* und anderen Spezialstählen hergestellt werden. Die Feldstärke der Luftspulen wird ausschließlich durch die aufgenommene elektrische Leistung bestimmt. Die ersten größeren Solenoide wurden von BITTER (*78*)

und TSAI (*939*) entworfen; die magnetische Feldstärke im Luftraum berechnet sich nach der Formel

$$H = 0{,}4\, C \sqrt{\frac{N \cdot k \cdot \pi}{2 a \varrho}} \text{ (Oe)}$$

(s. Abb. 420), wobei C ein dimensionsloser Faktor ist, der von der Spulenform und der Verteilung der Stromdichte abhängt, N die aufgewandte elektrische Leistung (in W), k den Spulenfüllfaktor, $2a$ den Innendurchmesser und ϱ die elektrische Leitfähigkeit des Wicklungsmaterials bedeuten. Für die in der Abbildung dargestellte günstigste Spulenform wird $C = 0{,}37$. Bei der Konstruktion solcher Magnetspulen treten einige technische Probleme auf, wie Beherrschung der großen Stromkräfte, Wegkühlen der elektrischen Leistung und Verhinderung von elektrischen Durchschlägen, deren Lösung Schwierigkeiten bereitet.

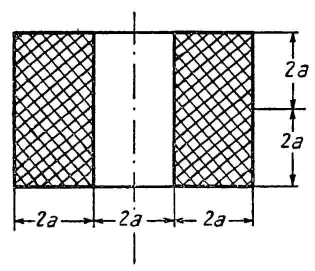


Abb. 420 Schema eines Luftmagneten

Der im Clarendon-Laboratorium in *Oxford* installierte Luftmagnet liefert ein Feld von 50 kGs in einem Volumen von 100 cm³; zur Stromversorgung dienen Gleichstromgeneratoren von zusammen 1000 kW Leistung. Die wassergekühlte Wicklung, die ursprünglich aus Flachspulen mit nylonumwickeltem Kupferband bestand, wird neuerdings durch Kupferbleche von 0,5 mm Dicke ersetzt, deren Innen- und Außendurchmesser $2a$ bzw. $6a$ (s. Abb. 420) beträgt. Die einzelnen Ringe werden radial aufgeschnitten und mit dem nächsten Ring verlötet, so daß eine einzige Spule entsteht, die durch Zwischenlagen von versponnener Glaswolle elektrisch isoliert ist. Das Kühlwasser durchströmt die Spule in radialer Richtung, wozu die Bleche mit regelmäßig angeordneten Löchern versehen sind.

Der in *Leiden* aufgestellte Luftmagnet ist vereinfacht in Abb. 421 dargestellt. Das zentrale Rohr von 5 cm Außendurchmesser setzt sich aus den Kupferrohren R_1 und R_2 und dem Mittelteil R_3 aus Pertinax zusammen, das zur Isolation dient. Die Wicklung W besteht aus Kupferband von insgesamt 192 m Länge, das mit einem 0,2 mm starken Nylonfaden zur gegenseitigen Isolation umwickelt ist; ihre Enden sind mit R_1 und R_2 verlötet. Die Wicklung ist in ein geteiltes Isolierstoffgehäuse A eingepaßt, durch das die Kühlflüssigkeit bei 1 mit einem Druck von 4 at eintritt und bei 2′ und 2″ wieder austritt. Dieser Magnet, der bei einer Leistungsaufnahme von 4000 kW eine Induktion von 100 kGs erzeugt, wird in einem geschlossenen Kreislauf gekühlt, in dem eine spezielle Kühlflüssigkeit mit geringer Viskosität und großer Durchschlagsfestigkeit von

einer Kreiselpumpe umgewälzt und in einem mit Wasser beschickten Wärmeaustauscher rückgekühlt wird. Die elektrische Leistung wird vier gittergesteuerten Quecksilberdampfgleichrichtern von je 1000 A Stromstärke entnommen, die von einem Drehstromtransformator betrieben werden. Zur Glättung des Stromes dient eine große Kondensatorbatterie von 250 MVA Blindleistung.

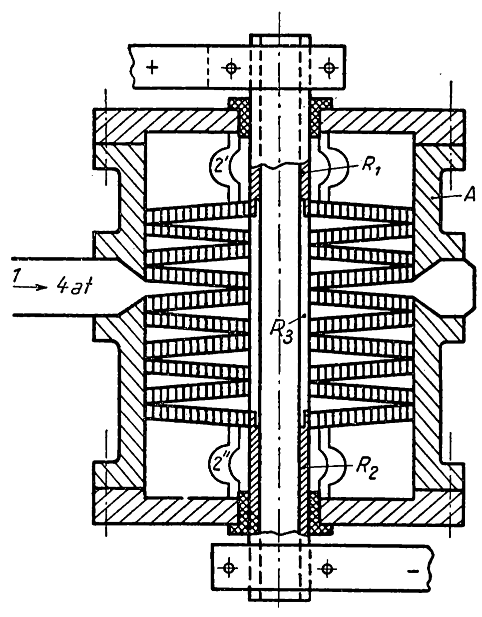


Abb. 421 Leidener Luftmagnet

6.835 Ergebnisse

Die ersten im Jahre 1933 durchgeführten Entmagnetisierungsversuche ergaben in *Leiden* mit 50 mg *Ceriumfluorid* (CeF_3), ausgehend von einer magnetischen Induktion von 27600 Gs, eine Endtemperatur von 0,27° K, in *Berkeley* mit *Gadoliniumsulfat* ($Gd_2(SO_4)_3$) 0,25° K. Durch Verwendung größerer Salzmengen und tieferer Ausgangstemperaturen gelang es schließlich DE HAAS, WIERSMA und KRAMERS (*364*) noch im gleichen Jahr auf 0,085° K zu kommen. Bereits zwei Jahre später konnte mit 56 cm³ verdünntem *Chromkaliumalaun* ($K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24\ H_2O$) eine tiefste Temperatur von 0,0044° K erreicht werden. DE KLERK, STEENLAND und GORTER (*549*) führten Entmagnetisierungsversuche mit einer Mischung von Chrom- und Aluminium-Alaun aus, wobei auf jedes Chromion 21,3 Aluminiumionen kamen. Wie aus Abb. 422 hervorgeht, in der über der Temperatur die Entropie dieses paramagnetischen Salzes aufgetragen ist, wurden thermodynamische Temperaturen zwischen 0,0014 und 0,0019° K erreicht, wobei die Kurve II für die Inhomogenität der Temperatur in der Probe korrigiert wurde. Dieselben Forscher (*551*) erreichten mit dem gleichen Salz schließlich 0,0015° K. Die Suszeptibilität wurde mit einer Induktivitätsbrücke (s. § 6.86) bei einer Frequenz von 225 Hz gemessen; zur Bestim-

mung der Entropiedifferenzen wurde die Probe durch die paramagnetischen Verluste bei dieser Frequenz aufgeheizt.

Aus den Messungen von DE HAAS und WIERSMA (*366*) mit verdünntem *Chromalaun* ist bekannt, daß außerordentlich niedrige Temperaturen erreicht

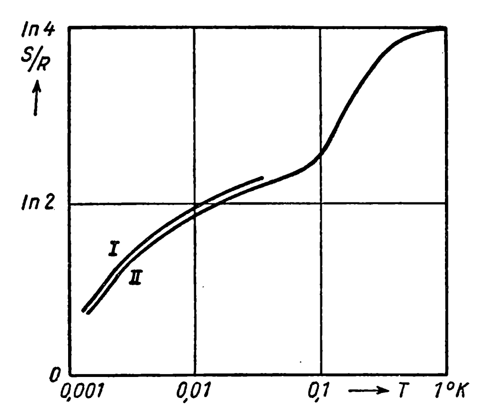


Abb. 422 Entmagnetisierung von verdünntem Chromalaun

werden können, wenn genügend starke Magnetfelder benutzt werden. Bei mäßig hohen Feldern verschwindet der Unterschied zwischen normalem und verdünntem Salz, wie DE KLERK und POLDER (*547*) nachgewiesen haben. In Abb. 423 ist für das unverdünnte und das mit Aluminium-Alaun im Verhältnis

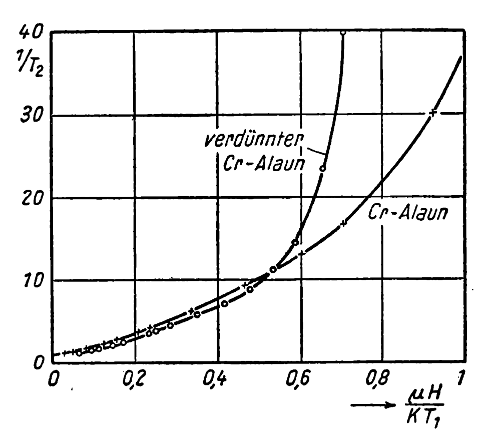


Abb. 423 Entmagnetisierung von verdünntem Chromalaun

1 : 13 verdünnte *Chromalaun* die reziproke Endtemperatur T_2 über dem Wert $\frac{\mu H}{k T_1}$ (T_1 Ausgangstemperatur) aufgetragen. Es geht daraus hervor, daß dieselbe Endtemperatur bei wesentlich schwächerem Magnetfeld oder bei höherer Ausgangstemperatur mit dem verdünnten Salz erreicht werden kann.

Experimentelle Bestimmungen der spezifischen Wärme bzw. der Entropie paramagnetischer Salze (s. a. § 3.295) sind in (*548*) zusammengestellt. Messungen an *Gadolinium-Sulfat* wurden von CLARK und KEESOM (*142*) und VAN DIJK und AUER (*211*), an *Eisen-Ammonium-Alaun* von VAN DIJK und KEESOM (*213*) durchgeführt. Von DANIELS und KURTI (*188*) wurden die thermischen und magnetischen Eigenschaften von *Chrom-Kalium-Alaun* unterhalb von 0,1° K bestimmt.

6.84 *Mehrstufige Entmagnetisierung*

Nach dem Vorschlag von HEER und DAUNT (*387*) läßt sich der große Unterschied der thermischen Leitfähigkeit bestimmter Supraleiter, wie z. B. *Blei*, *Zinn* und *Tantal* im supraleitenden bzw. normalleitenden Zustand dazu benutzen (s. § 5.263), um das paramagnetische Salz entweder gut wärmeleitend mit dem Heliumbad zu verbinden oder es thermisch zu isolieren. Dieser „thermische Schalter", der von GORTER (*334*) und MENDELSSOHN (*643*) näher untersucht wurde, läßt sich in einem *zweistufigen* Entmagnetisierungsprozeß, wie er zuerst von DARBY, HATTON und ROLLIN (*189*) beschrieben wurde, anwenden.

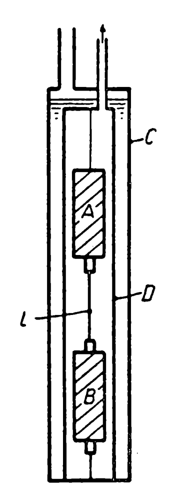


Abb. 424 Zweistufige Entmagnetisierung

Dieses Verfahren ist vereinfacht in Abb. 424 dargestellt. In einem dünnwandigen Metallbehälter *D*, der außen mit flüssigem Helium gefüllt ist und auf 0,9° K abgepumpt wird, sind an Nylonfäden zwei paramagnetische Salzzylinder *A* und *B* befestigt und miteinander durch einen Draht *L* aus sehr reinem Blei verbunden. Die erste Stufe *A* besteht aus gepreßtem *Eisen-Ammonium-Alaun*, die zweite Stufe *B* von etwa derselben Größe enthält *Kupfer-Kalium-Sulfat*, das mit 9 Teilen *Zink-Kalium-Sulfat* verdünnt ist. Zunächst ist *D* mit Heliumgas von einigen 10^{-2} Torr gefüllt, um beide Stufen auf die Ausgangstemperatur abzukühlen. Durch einen symmetrisch angebrachten Elektromagneten werden beide Stufen bei einer Feldstärke von etwa 4200 Gs magnetisiert und die Magnetisierungswärme durch das Gas abgeführt. Nachdem das Austauschgas abgepumpt ist und *A* und *B* thermisch isoliert sind, senkt man langsam den Magneten, wobei zuerst die erste Stufe entmagnetisiert wird und eine Temperatur von etwa 0,1° K annimmt. Während dieses Vorgangs befindet sich der Bleidraht in einem überkritischen Feld, so daß infolge des guten thermischen Kontaktes zwischen *A* und *B* keine nennenswerte Temperaturdifferenz besteht. Wird der Magnet weiter gesenkt, so unterschreitet dessen Streufeld am Ort von *L* schließlich den magnetischen Schwellenwert von 800 Gs, d. h., der Bleidraht wird supraleitend und isoliert die zweite Stufe gegenüber *A*. Schließlich wird auch die zweite Stufe entmagnetisiert und kühlt sich von der Ausgangstemperatur von bereits 0,1 auf etwa 0,01° K ab.

Diese Methode besitzt den großen Vorteil, daß mit relativ kleinen Magneten sehr tiefe Temperaturen erzeugt werden können und diese sich einige Minuten aufrecht erhalten lassen.

In einer zweiten Ausführung haben DARBY, HATTON, ROLLIN und SEYMOUR (*190*) für die zweite Stufe Mischkristalle von *Kaliumchromalaun* (5%) und *Kaliumaluminiumalaun* benutzt. Mit einem Magnetfeld von 4200 Gs konnten damit 0,003° K erreicht werden, wozu bei einer einstufigen Entmagnetisierung 17000 Gs erforderlich sein würden. Mit einem Feld von 9 kGs konnte eine Temperatur von sogar 0,001° K erzielt werden, die erst nach 40 min auf 0,01° K stieg. Durch Verbesserung der Wärmeisolation gelang es, den Wärmezustrom auf nur 1 erg/min zu reduzieren. Es war sogar möglich, mit der Anordnung mehrmals hintereinander die zweite Stufe zu entmagnetisieren, ohne die erste neu zu magnetisieren.

Die Anwendung der zweistufigen Entmagnetisierung auf Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von *Gold* bei Temperaturen bis zu 0,006° K beschreiben CROFT, FAULKNER, HATTON und SEYMOUR (*176*), wobei der untersuchte Golddraht in das paramagnetische Salz der zweiten Stufe eingebettet wird.

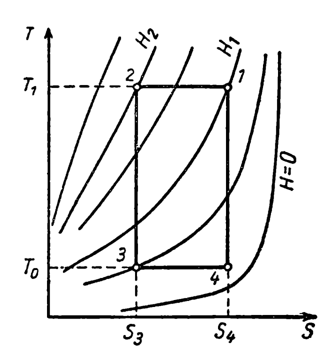


Abb. 425 T-S-Diagramm des Entmagnetisierungskreisprozesses

6.85 *Entmagnetisierungsverfahren im Kreisprozeß*

Neuerdings ist der bereits von DARBY, HATTON, ROLLIN und SEYMOUR (*190*) vorgeschlagene Kreisprozeß mit einem paramagnetischen Salz von HEER, BARNES und DAUNT (*386*) verwirklicht worden; dieser gestattet, dauernd Temperaturen zwischen 1 und 0,2° K aufrecht zu erhalten. Als „Kältemedium" dient *Eisen-Ammonium-Alaun* ($FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$), dessen T-S-Diagramm in Abb. 425 dargestellt ist. Ausgehend vom Zustand 1 ($T = T_1$, $H = 3000$ Gs) wird das Salz isotherm bis $H = 7000$ Gs magnetisiert und dabei die freiwerdende Magnetisierungswärme an ein bei geringem Druck siedendes Heliumbad bei etwa 1,0° K abgeführt (Zustand 2). Hierauf wird das Salz thermisch isoliert, d.h. der Wärmekontakt mit dem Kühlbad unterbrochen und auf etwa 1500 Gs adiabatisch entmagnetisiert, wobei die Temperatur T_2 auf etwa 0,2° K sinkt (Zustand 3). Um aus dem Versuchskörper Wärme bei etwa konstanter Temperatur entziehen zu können, wird dieser durch einen zweiten thermischen Schalter mit dem Salz verbunden und von 1500 Gs auf einige Hundert Gauß entmagnetisiert (Zustand 4). Schließlich werden beide Wärmekontakte unterbrochen und das Salz adiabatisch magnetisiert, um zur Ausgangstemperatur

von 1° zurückzukehren. Die Kälteleistung dieses Prozesses beträgt demnach

$$Q_{34} = n\,T_2(S_4 - S_3), \qquad (6/109)$$

wenn der Prozeß pro Sekunde n-mal abläuft.

Die apparative Anordnung ist vereinfacht in Abb. 426 dargestellt. In einem evakuierten Rohr R, das sich in einem DEWAR-Gefäß D mit abgepumptem

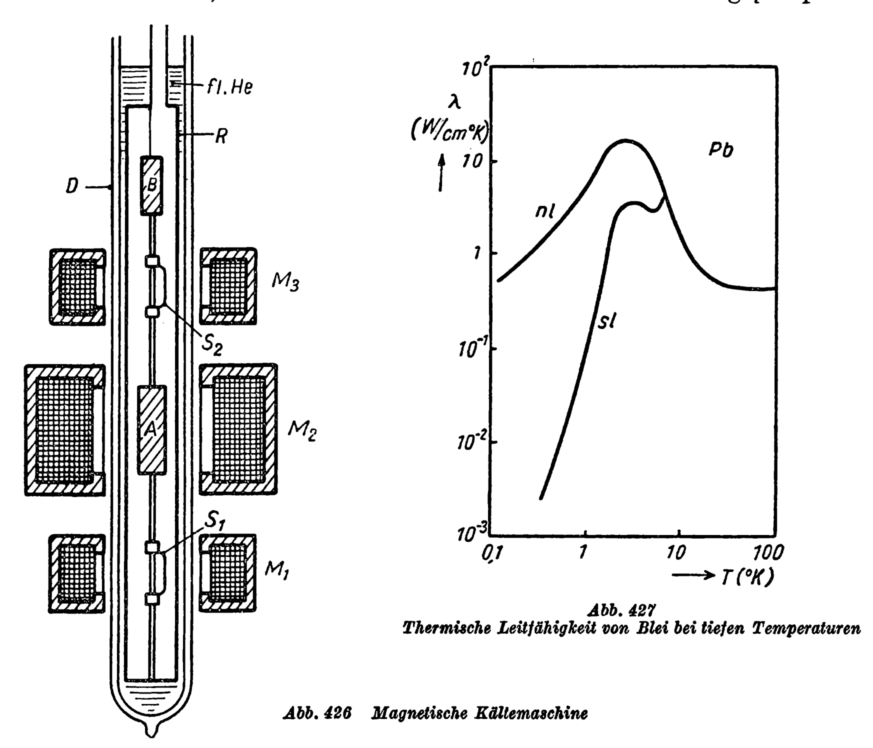


Abb. 427 Thermische Leitfähigkeit von Blei bei tiefen Temperaturen

Abb. 426 Magnetische Kältemaschine

Helium befindet, sind das paramagnetische Salz A und die abzukühlende Substanz B übereinander befestigt. Als thermische Schalter S_1 und S_2 dienen Bänder aus reinstem Blei, welche die aus mechanischen Gründen vorgesehenen Verbindungsröhrchen aus schlecht wärmeleitendem Material im normalleitenden Zustand überbrücken und kurzschließen. Über den Schalter S_1 wird die Magnetisierungswärme $T_1(S_1 - S_2)$ an das Heliumbad abgeführt; durch Schließen des zweiten Schalters S_2 im Zustand 3 (Abb. 425) kann der Versuchsprobe B Wärme entzogen werden. Die thermischen Schalter S_1 und S_2 werden durch die eisengepanzerten kurzen Solenoide M_1 und M_3, die durch Öl gekühlt werden, eingeschaltet, d.h. normalleitend gemacht, wozu Feldstärken von etwa 750 Gs erforderlich sind. Der Hauptmagnet M_2 besteht ebenfalls aus einer ölgekühlten, eisenarmierten Spule von 10 kW Leistung, die bei etwa 20 cm Außendurchmesser und 12 cm Höhe im paramagnetischen Salz eine magnetische Induktion von 7000 Gs hervorruft. Wie aus Abb. 427 hervorgeht, ändert sich die ther-

mische Leitfähigkeit von *Blei* im supra- bzw. normalleitenden Zustand im vorliegenden Temperaturbereich um fast 3 Zehnerpotenzen. Um den CARNOT-Prozeß zu durchlaufen, werden die drei Magnete durch einen Zeitschalter alle 120 s zyklisch ein- und ausgeschaltet, wobei die Feldänderungen langsam vor sich gehen müssen, um Wirbelstromverluste zu vermeiden.

Durch Wärmezustrom und Temperaturdifferenzen innerhalb des Salzvolumens wird der in Abb. 425 schematisch dargestellte Idealprozeß nur annähernd erreicht. Der tatsächliche Kreisprozeß weist an Stelle der Adiabaten 2–3 und 4–1 Entropieverluste auf und gibt schließlich keine Kälteleistung mehr ab, wenn die Zustandspunkte 3 und 4 zusammenfallen. Mit 15 g *Eisen-Ammonium-Alaun*, das mit großem Druck zusammen mit Kupferdrähtchen in einen Kupferbehälter großer Oberfläche gepreßt wurde, betrug die Kälteleistung bei 0,6° 490, bei 0,4° 275, bei 0,3° 143, bei 0,25° K schließlich noch 83 erg/sec. Der gesamte Apparat wird von der Firma Little (Cambridge, Mass.) kommerziell vertrieben und erlaubt experimentelle Untersuchungen in einem bisher nur kurzzeitig erreichbaren Temperaturgebiet zwischen 1 und 0,2° K.

Ein Vorschlag von MENDELSSOHN und YAQUB (*651*) geht dahin, den *magnetokalorischen Effekt* von Supraleitern für die Herstellung sehr tiefer Temperaturen heranzuziehen. Wie aus der Theorie der spezifischen Wärme von *Supraleitern* (s. § 3.293) hervorgeht, ergibt sich beim Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand die durch Gleichung (3/27) gegebene Entropiedifferenz, d. h. für Temperaturen unterhalb des Sprungpunktes T_s eine Temperaturabnahme. Die experimentell gefundene Temperaturerniedrigung eines *Zinn*zylinders von 7,5 cm Durchmesser und 22 cm Länge wurde ausgehend von 0,9° entgegen den theoretischen Erwartungen nur zu 0,55° K gefunden. Es ist denkbar, daß man auf dieser Grundlage eine periodisch arbeitende magnetische Kältemaschine betreiben kann.

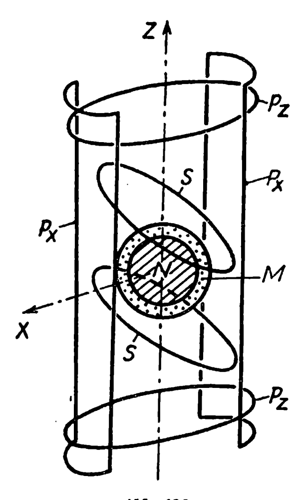


Abb. 428
Bestimmung der thermodynamischen Temperatur nach WOLF (996)

6.86 *Temperaturmessung an paramagnetischen Salzen*

Wie in § 1.65 bereits ausgeführt wurde, beruht die Messung der durch die paramagnetische Entmagnetisierung erzeugten sehr tiefen Temperaturen auf der Gültigkeit des CURIEschen Gesetzes (1/117). Die nach dieser Beziehung berechnete Temperatur, der ein „ideales paramagnetisches Salz" zugrunde liegt, wird *magnetische Temperatur* T^* genannt

$$T^* = C\frac{H}{M} = \frac{C}{\chi}. \qquad (6/110)$$

Ähnlich wie aus der gasthermometrischen Temperatur (vgl. § 1.225) durch Berücksichtigung der Abweichungen vom idealen Gasgesetz der Anschluß an die

thermodynamische Temperaturskala durchgeführt wird, lassen sich experimentell aus den T^*-Werten die tatsächlichen Temperaturen ermitteln.

Die erste Möglichkeit, die Abweichungen vom CURIE-Gesetz zu erfassen, beruht auf der theoretischen Abschätzung des Einflusses des kristallinen elektrischen Feldes und der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen auf das magnetische Moment des Salzes. Eine zweite Methode, die von DE HAAS und WIERSMA (*365*) vorgeschlagen und von CASIMIR und DE HAAS (*133*) kritisch beurteilt wurde, geht nur von magnetischen Messungen aus und bestimmt daraus die thermodynamische Temperatur.

Die Grundlagen der zuerst von KEESOM (*514*) vorgeschlagenen dritten Methode, kalorimetrisch die Abweichungen vom CURIE-Gesetz zu ermitteln, wurden bereits in § 1.65 behandelt. Da bei den sehr tiefen Temperaturen die thermische Leitfähigkeit sehr klein ist, lassen sich definierte Wärmemengen durch JOULEsche Wärme unterhalb von 0,2° K nicht mehr zuführen. Wesentlich genauere Resultate liefert das zuerst von KURTI und SIMON (*576*, *577*) eingeführte Verfahren, das Salz mit γ-Strahlen eines radioaktiven Präparates bekannter Aktivität zu bestrahlen.

In Leiden (*544*, *545*) werden *Relaxations-* und *Hysteresis-Effekte* benutzt, um dem Salz eine definierte Wärmemenge zuzuführen. Zu diesem Zweck wird das Salz einem magnetischen Wechselfeld bekannter Stärke ausgesetzt, wozu im allgemeinen die zur Temperaturmessung benutzte Spulenanordnung genügt. Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, daß die Energie direkt an die Elektronenspins übertragen wird und damit eine homogene Erwärmung gewährleistet ist; allerdings treten diese Effekte nur bei sehr tiefen Temperaturen auf.

Wird das paramagnetische Salz, das Hysterese- und Relaxationseffekte zeigt, in ein magnetisches Wechselfeld gebracht, so besteht zwischen dem Feld und dem magnetischen Moment eine *Phasendifferenz*, die aus der *komplexen Suszeptibilität* des Salzes folgt. Wird das magnetische Feld durch

$$H = Re\left[H_0 e^{i\omega t}\right] = H_0 \cos\omega t$$

beschrieben, so gilt für das magnetische Moment

$$M = Re\left[(\chi' - i\chi'')H_0 e^{i\omega t}\right] = H_0(\chi' \cos\omega t + \chi'' \sin\omega t).$$

Die pro Sekunde bei der Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ im Salz erzeugte Wärmemenge ergibt sich damit aus

$$\dot{Q} = \nu \int_0^{t=1/\nu} H\,dM = \frac{1}{2} H_0^2\,\omega\chi''. \tag{6/111}$$

Die beiden Komponenten χ' und χ'' werden nach der Entmagnetisierung des Salzes als Funktionen der Zeit mit Hilfe der Induktivitätsbrücke (Abb. 429) gemessen. Aus der Größe χ'' läßt sich zu jedem Zeitpunkt die Wärmeabsorption ermitteln; aus der reellen Komponente χ' berechnet sich nach Gleichung (6/110) die magnetische Temperatur T^* und daraus die Entropie S. Aus den nunmehr experimentell bekannten Größen $\frac{dQ}{dt}$ und $\frac{dS}{dt}$ kann mit Hilfe der

KELVINschen Formel für einen reversiblen Prozeß

$$dQ = T dS \quad \text{oder} \quad T = \frac{dQ/dt}{dS/dt} \tag{6/112}$$

die thermodynamische Temperatur T gewonnen werden.

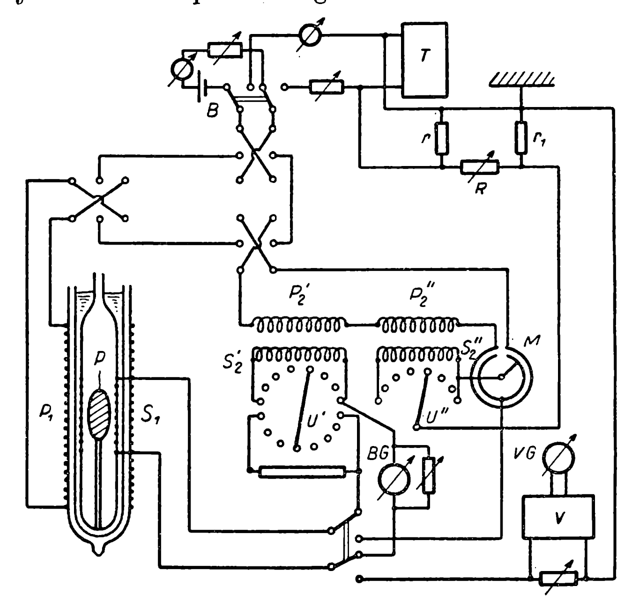


Abb. 429 Schaltschema einer Temperaturmeßbrücke

In Tabelle 109 sind für *Kalium-Chrom-Alaun* ($CrK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$), die Entropie $\frac{S}{R}$ (bezogen auf die Gaskonstante), magnetische Temperatur T^* und thermodynamische Temperatur T zusammengestellt.

Tabelle 109 Versuchswerte an Kaliumchromalaun

$\frac{S}{R}$	T^*	T	$\frac{S}{R}$	T^*	T
0,0102	0,946	0,944	0,847	0,060	0,031
0,0154	0,784	0,782	0,901	0,054	0,022
0,0296	0,570	0,566	0,926	0,050	0,015
0,0687	0,365	0,359	0,950	0,044	0,0088
0,1380	0,251	0,242	0,959	0,040	0,0065
0,4180	0,124	0,108	0,970	0,036	0,0047
0,5710	0,095	0,077	0,987	0,033	0,0039

Die Tabelle zeigt, daß die zur Korrektur angewandte Berücksichtigung des inneren Feldes und der Wechselwirkung bis etwa $T = 0{,}1\,°K$ genügend genau mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Unterhalb dieses Wertes wird

die thermodynamische Temperatur zunehmend niedriger als die magnetische, d. h., das CURIEsche Gesetz gilt auch nicht annähernd. Bei $T^* = 0{,}033°$ ($T = 0{,}0040°$ K) erreicht T^* ein Minimum, d. h. die magnetische Suszeptibilität ein Maximum. In diesem Temperaturbereich eignet sich χ' nicht mehr als Temperaturparameter, sondern muß durch Messungen von χ'' ergänzt werden.

Neuerdings wurde von WOLF (*996*) eine neue Methode gefunden, aus der magnetischen Temperatur die thermodynamische abzuleiten. Das Verfahren beruht auf der Verwendung von *Cerium-Magnesium-Nitrat* ($Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24\,H_2O$), dessen Suszeptibilität bis etwa 0,006° K dem CURIE-Gesetz gehorcht, so daß χ-Messungen unmittelbar die thermodynamische Temperatur T ergeben. Ein Einkristall aus diesem paramagnetischen Salz besitzt ferner die Eigenschaft, daß die Suszeptibilität in Achsenrichtung sehr klein, jedoch senkrecht zur Achse um den Faktor 50 größer ist. Um die Temperatur eines beliebigen entmagnetisierten Salzes zu bestimmen, wird eine Einkristallkugel N aus Cerium-Magnesium-Nitrat mit einer Hohlkugel M aus dem zu untersuchenden Stoff umgeben (Abb. 428) und die Gesamtsuszeptibilität sowohl in Achsenrichtung (z) als auch senkrecht dazu gemessen. Im ersten Fall findet man nur die Suszeptibilität $\chi_Z = \chi_M$, in der dazu senkrechten Richtung die Summe $\chi_X = \chi_M + \chi_N$, woraus sich durch Subtraktion unmittelbar χ_N und damit die wahre Temperatur T ergibt. Bei sehr tiefen Temperaturen, d. h. großen Werten von χ, lassen sich χ_N und χ_M nicht mehr additiv zusammensetzen; es muß der Entmagnetisierungsfaktor berücksichtigt werden. Um die Messungen in beiden Richtungen leicht durchführen zu können, werden zwei aufeinander senkrecht stehende Primärspulenpaare P_z und P_x benutzt, während die Sekundärwicklungen S unter 45° zu den primären Spulen stehen.

Beide experimentellen Verfahren zur Messung der magnetischen Temperatur, Induktionsmethode und Brückenverfahren, sind in den Abb. 81 und 82 dargestellt. In der Praxis werden beide Methoden nebeneinander benutzt und der Temperaturmeßplatz so eingerichtet, daß vom ballistischen auf das Brückenverfahren umgeschaltet werden kann.

In Abb. 429 ist vereinfacht nach DE KLERK und HUDSON (*546*) das Schaltschema für eine Meßbrücke wiedergegeben, mit der die Suszeptibilität des Salzes wahlweise ballistisch oder mit Wechselspannung gemessen werden kann. Der Primärkreis der Schaltung besteht aus der Primärwicklung P_1, die über das innere DEWAR-Gefäß des Entmagnetisierungskryostaten gewickelt ist, den Solenoiden P_2' und P_2'' und der Primärwindung des Variometers M. Durch Umschalter kann für den ballistischen Betrieb die Akkumulatorenbatterie B oder für die Brückenmessung der Tonfrequenzgenerator T an den Primärkreis gelegt werden. Auf dem Salzgefäß sind die Sekundärwindungen S_1 in der Weise angebracht, daß die Hälfte der Windungen die Salzprobe P unmittelbar umfaßt, während der Rest der Windungen in zwei gleich große Spulen aufgeteilt und mit entgegengesetztem Wicklungssinn in gleichem Abstand von P aufgebracht ist. Damit wird erreicht, daß bei höheren Temperaturen die induzierte Spannung in S_1 fast verschwindet. Die zur ballistischen Messung dienende Primärspule P_2' ist mit einer Sekundärwicklung S_2' versehen, deren Windungszahl durch einen Umschalter U' verändert werden kann. Um dabei den äußeren Widerstand des Galvanometerkreises nicht zu verändern, werden gleichzeitig

zusätzliche Widerstände hinzugeschaltet. Die Sekundärspule S_2'' für die Wechselstrommessung besteht aus drei Wicklungen von 100, 10 und 1 Windungen gleichen Durchmessers, die ihrerseits aus 10 verseilten isolierten Einzeldrähten bestehen und deren Enden zu drei Dekadenumschaltern U'' geführt sind. Das Variometer M besteht aus *einer* Kreisschleife auf der Primärseite und der konzentrisch angebrachten, in der Mitte angeschlossenen Sekundärschleife, die durch einen Schleifkontakt abgegriffen wird, wodurch eine variable Gegeninduktivität mit 180° Phasenwechsel in der Nullstellung zustandekommt. Um die Brücke nach *Amplitude* und *Phase* abgleichen zu können, ist ein Phasenschieber vorgesehen, der aus den variablen Widerständen R, r_1 und dem Festwiderstand r besteht. Für ballistische Messungen ist das ballistische Galvanometer BG vorgesehen, dessen Empfindlichkeit durch einen Nebenschluß geändert werden kann. Als Nullinstrument für die Wechselstrommessung dient das *Vibrationsgalvanometer* VG, dem ein Röhrenverstärker V vorgeschaltet ist. Infolge der großen Resonanzschärfe des Galvanometers können selektiv Spannungen von 10^{-7} V nachgewiesen werden.

Das Vibrationsgalvanometer VG besteht aus einem Magnetchen von 2 mm Kantenlänge und 0,2 mm Dicke, das zusammen mit einem kleinen Spiegel auf Phosphorbronzeband geklebt ist. Durch ein senkrecht auf der Galvanometerspule stehendes veränderliches Magnetfeld kann die Resonanzfrequenz zwischen 100 und 500 Hz eingestellt werden.

6.87 *Kernentmagnetisierung (862)*

Der Paramagnetismus der Elektronenhülle gestattet, etwa 10^{-3} °K zu erreichen, wobei durch die Wechselwirkungskräfte das System in einen Zustand spontaner Ordnung gebracht wird. Um noch tiefere Temperaturen zu erzielen, kann nach den Vorschlägen von GORTER (*331*) und KURTI und SIMON (*575*) der Paramagnetismus der *Atomkerne* genutzt werden, deren Wechselwirkungskräfte wesentlich geringer sind. Da die magnetischen Kernmomente etwa 1000 mal kleiner als die elektronischen sind, müssen 1000 mal höhere Werte von $\frac{H}{T}$ angewandt werden, um Entropieänderungen zu erreichen, die mit denen entmagnetisierter paramagnetischer Salze vergleichbar sind.

Die durch Kernentmagnetisierung erreichbaren Temperaturen können nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden, liegen aber in der Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-5} °K. Zu diesem Zweck muß die Substanz auf etwa 10^{-2} °K abgekühlt werden, wozu ein entmagnetisiertes paramagnetisches Salz verwendet wird. Die bei der Magnetisierung bei 50 bis 100 kGs freiwerdende Magnetisierungswärme wird gleichfalls durch die erste Stufe abgeführt. Zur Isolation beider Stufen kann wieder ein magnetischer Schalter (s. § 6.85) oder auch flüssiges Helium verwendet werden.

Versuche von DANIELS, GRACE und ROBINSON, eine Ausrichtung von γ-emittierenden *Kobaltkernen* durch sehr starke Magnetfelder bei sehr tiefen Temperaturen zu erzielen, ergaben tatsächlich eine Anisotropie der γ-Strahlung. Es gelang bisher jedoch nicht, eine erfolgreiche Kernentmagnetisierung auszuführen.

§ 7 MEHRSTOFFSYSTEME *(694, 736)*

7.1 Gleichgewicht binärer Systeme

7.11 *Gasgemische, Daltonsches Gesetz*

Man kann ein Gasgemisch dadurch kennzeichnen, daß man die Gewichtsanteile seiner einzelnen Bestandteile angibt. Bezeichnet man mit $G_1, G_2, G_3 \ldots G_i$ die Gewichte der i Komponenten, so nennt man die Größen

$$\xi_1 = \frac{G_1}{G}, \quad \xi_2 = \frac{G_2}{G}, \quad \xi_i = \frac{G_i}{G} \tag{7/1}$$

die *Gewichtsanteile*, wenn $G = \sum G_i$ das Gesamtgewicht der Mischung bedeutet. Vielfach erweist es sich als zweckmäßig, nicht die Gewichtsanteile, sondern die *Molanteile* anzugeben. Bezeichnet man mit N_i die Zahl der Mole der i-ten Komponente, so wird

$$\psi_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2 + \cdots N_i} \tag{7/2}$$

Molenbruch genannt, der sich unter Benutzung der Molekulargewichte m_i und der Gewichtsanteile auch durch

$$\psi_1 = \frac{\frac{G_1}{m_1}}{\frac{G_1}{m_1} + \frac{G_2}{m_2} + \cdots \frac{G_i}{m_i}} \tag{7/3}$$

ausdrücken läßt. Ferner setzt sich das Gesamtvolumen V aus den Volumina der einzelnen Komponenten $V_1, V_2 \ldots V_i$ zusammen, d.h. $V = \sum V_i$. Werden die Bestandteile gemischt, so nimmt jeder den ganzen zur Verfügung stehenden Raum ein; es kommt jeder Komponente ein *Partialdruck* zu, der sich aus der Zustandsgleichung

$$P_i = \frac{G_i R_i T}{V} \tag{7/4}$$

berechnen läßt.

Für *ideale Gase* ist nach Dalton der Gesamtdruck P gleich der Summe der Partialdrücke aller Bestandteile, welche die einzelnen Gase bei der Temperatur T und im Volumen V vor der Mischung hatten. Es gilt also

$$P_1 + P_2 + \cdots P_i = \sum P_i = P = \frac{T}{V} \sum (G_i R_i), \tag{7/5}$$

wobei R_i die Gaskonstante für die einzelnen Bestandteile ist. In gleicher Weise lassen sich für eine Mischung idealer Gase mittlere Gaskonstanten $R_m = \frac{R\,V}{\sum m_i V_i}$ und mittlere spezifische Wärmen

$$c_{pm} = \frac{1}{G} \sum c_{pi} \cdot G_i, \quad c_{vm} = \frac{1}{G} \sum c_{vi}\, G_i \tag{7/6}$$

einführen, aus denen das Verhältnis $\varkappa_m = \frac{c_{pm}}{c_{vm}}$ abgeleitet werden kann.

Für die Verfahren der Gastrennung (§ 7.3) ist ferner die bei der Entmischung idealer Gase auftretende Entropieänderung von Bedeutung, die sich für zwei Gase aus

$$\Delta S = -\,N R\,[\psi_1 \ln \psi_1 + (1 - \psi_1) \ln (1 - \psi_1)] \tag{7/7}$$

berechnen läßt, wenn ψ_1 der durch Gleichung (7/2) definierte Molenbruch für eine Komponente ist. Wie sich leicht zeigen läßt, wird $\Delta S = 0$ für $\psi_1 = 0$ oder 1 und erreicht für $\psi_1 = 0{,}5$ ein Maximum.

Gemische *realer* Gase von Gasen und Dämpfen weisen infolge der Wechselwirkungskräfte zwischen den ungleichartigen Molekülen Abweichungen vom DALTONschen Gesetz auf. Benutzt man als erste Näherung für nicht zu hohe Drücke die Zustandsgleichung nach KAMERLINGH ONNES, so gilt für N_1 Mole des Gases 1

$$P_1 = \frac{N_1 R T}{V} + \frac{N_1^2 R T}{V^2} B_1, \tag{7/8}$$

und entsprechend für das Gas 2

$$P_2 = \frac{N_2 R T}{V} + \frac{N_2^2 R T}{V^2} B_2, \tag{7/9}$$

wobei B der zweite Virialkoeffizient ist. Nach der Mischung beider Gase ergibt sich der Druck P im Volumen V zu

$$P = \frac{(N_1 + N_2)\, R T}{V} + \frac{(N_1 + N_2)^2\, R T}{V^2} B, \tag{7/10}$$

wobei ein gemeinsamer Virialkoeffizient

$$B = B_1 \frac{N_1^2}{(N_1 + N_2)^2} + 2\,B_{12} \frac{N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2} + B_2 \frac{N_2^2}{(N_1 + N_2)^2} \tag{7/11}$$

in Gleichung (7/10) einzusetzen ist, dessen Faktor B_{12} die Wechselwirkung der ungleichartigen Moleküle berücksichtigt.

Nach dem DALTONschen Gesetz müßte $P = P_1 + P_2$ sein; aus den Gleichungen (7/8), (7/9) und (7/10) findet man jedoch eine Abweichung

$$P - (P_1 + P_2) = \Delta P = 2\,B_{12} N_1 N_2 \frac{R T}{V^2}, \tag{7/12}$$

die nur von der Wechselwirkung der Moleküle abhängt und verschiedene Vorzeichen besitzen kann. In Tabelle 110 sind nach JUSTI (*487*) für einige technische Gasgemische die Koeffizienten B_1, B_2 und B_{12} zusammengestellt.

Tabelle 110 Virialkoeffizienten eines Gasgemisches

Gemisch	t (°C)	$10^3 \cdot B_1$	$10^3 \cdot B_2$	$2 \cdot 10^3 \cdot B_{12}$
$H_2 + N_2$	20	0,646	— 0,2755	1,2194
H_2 + He	25	0,656	0,510	1,398
H_2 + CO	25	0,651	— 0,4393	1,09
He + Ar	25	0,515	— 0,730	1,641
H_2 + Ar	25	0,656	— 0,730	0,708
$N_2 + O_2$	20	— 0,35	— 0,71	— 0,53

Wie bereits in § 4.65 erwähnt wurde, zeigt sich auch bei der Messung des JOULE-THOMSON-Effektes von Gasgemischen der Einfluß der Wechselwirkungskräfte.

7.12 *Dampfdruck von Flüssigkeiten in Anwesenheit von Fremdgasen*

Von SCHILLER wurde bereits 1896 festgestellt, daß die Verdampfung einer Flüssigkeit wesentlich verstärkt werden kann, wenn auf ihr zusätzlich der Druck eines indifferenten Gases lastet. Diese Feststellung spielt eine wichtige Rolle bei der Trennung von Gasgemischen bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen (s. § 7.3), wenn der höher siedende Bestandteil bei Erreichen seines Kondensations-Partialdruckes auskondensiert.

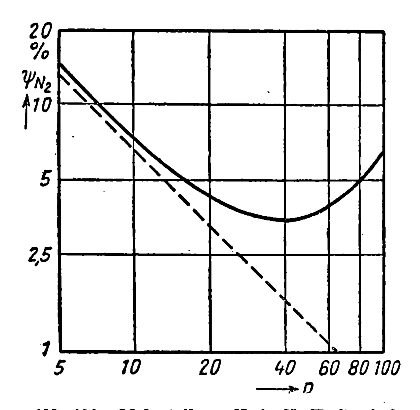


Abb. 430 Molanteil von N_2 in N_2-H_2-Gemischen

Betrachtet man ein Gemisch aus N_1 Mole H_2 und N_2 Mole N_2, wobei N_2 dem Sättigungsdruck P_s von Stickstoff bei der betrachteten Temperatur entspricht, so ergibt sich mit $\psi_2 = \dfrac{N_2}{N_1 + N_2} = \dfrac{P_s}{P}$ die Beziehung

$$\log \psi_2 = \log P_s - \log P, \tag{7/13}$$

d.h. im doppeltlogarithmischen Diagramm eine Gerade (Abb. 430). Aus Versuchen von POLLITZER und STREBEL (*742*) findet man dagegen die ausgezogene Kurve, aus der hervorgeht, daß bei hohen Drücken der Molanteil des Stickstoffs wesentlich größer als nach Gleichung (7/13) wird. Bei hohen Drücken erreicht somit der Dampfdruck ein Vielfaches des Sättigungsdruckes ohne Fremdgas (*423*).

7.13 *Dampfdruckerniedrigung verdünnter Lösungen, RAOULTsches Gesetz*

Löst man bei einer bestimmten Temperatur eine Substanz in einem Lösungsmittel, dessen Sättigungsdruck P_0 beträgt, so erniedrigt sich der Sättigungsdruck der Lösung auf den Wert P_L. Nach dem RAOULTschen Gesetz ist bei *verdünnten Lösungen* die relative Dampfdruckerniedrigung dem Molenbruch gleich. Es gilt

$$\frac{P_0 - P_L}{P_0} = \psi = \frac{N}{N + N_L}, \tag{7/14}$$

wenn N Mole Substanz in N_L Molen Lösungsmittel aufgelöst werden. In Tabelle 111 sind für einige Lösungsmittel die Werte für $\frac{\Delta P}{P_0}$ durch 1 Mol des gelösten Stoffes auf 100 Mol Lösungsmittel angegeben. Wie daraus ersichtlich, hängt die Dampfdruckerniedrigung nur wenig vom Lösungsmittel ab.

Tabelle 111 Dampfdruckerniedrigung einiger Lösungsmittel

Lösungsmittel	Molekulargewicht m des Lösungsmittels	$\frac{\Delta P}{P_0}$
Wasser	18	0,0102
Schwefelkohlenstoff	76	0,0105
Tetrachlorkohlenstoff	154	0,0105
Chloroform	119,5	0,0109
Benzol	78	0,0106
Äther	74	0,0096
Methanol	32	0,0103

Für Zuckerlösungen gilt das RAOULTsche Gesetz nur bis etwa $\psi = 0{,}022$, d.h. bis zu 30 Gewichtsprozenten in der Lösung.

Zur Messung der Dampfdruckerniedrigung wird am besten die in Abb. 431 dargestellte Anordnung benutzt, die sehr genaue Vergleichsmessungen erlaubt. Die beiden mit einem kurzen Gummischlauch angeschlossenen Meßkölbchen K_0 und K_L enthalten das reine Lösungsmittel bzw. die Lösung und befinden sich in einem Thermostaten T auf gleicher Temperatur. Zur Messung des Differenzdruckes $P_0 - P_L$ dient das Manometer M, dessen Schenkel über die Puffergefäße V mit den Kölbchen verbunden sind. Sind K_0 und K_L gefüllt, so wird zunächst die Temperatur in T erniedrigt und durch eine Pumpe das in der Apparatur enthaltene Dampf-Luft-Gemisch angesaugt, wobei H_2 offen und der

andere Hahn so weit geöffnet ist, daß die Quecksilbersäule etwas oberhalb von H_1 steht. Schließlich wird H_2 geschlossen und H_1 geöffnet, bis das Quecksilber die Manometerschenkel etwa in halber Höhe füllt und die Meßkölbchen auf Zimmertemperatur erwärmt. Mit Hilfe eines Kathetometers wird der Differenzdruck in M abgelesen.

Bei Versuchen mit Lösungsmitteln, die in *Pentadecan* ($C_{15}H_{32}$) unlöslich (z. B. Wasser) sind, kann diese Flüssigkeit mit Vorteil als Manometerflüssigkeit verwendet werden. Da ihr Dampfdruck nur $5 \cdot 10^{-3}$ Torr bei Zimmertemperatur und ihre Dichte 0,775 beträgt, kann der Differenzdruck mit großer Genauigkeit gemessen werden.

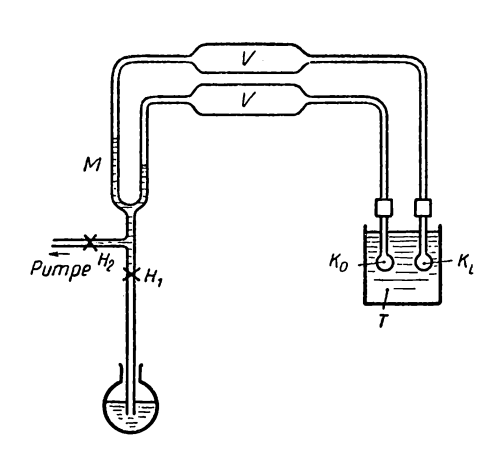


Abb. 431 Messung der Dampfdruckerniedrigung

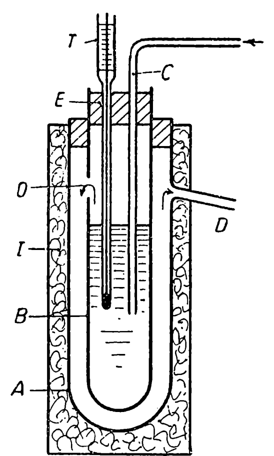


Abb. 432 Messung der Siedepunktserhöhung

Die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung hat eine Siedepunktserhöhung T_s zur Folge, die sich durch die Beziehung

$$\Delta T_s = \Delta T_{sm} \frac{1000 \cdot G}{m \cdot G_0} \tag{7/15}$$

darstellen läßt, wenn G und m Gewicht und Molekulargewicht der gelösten Substanz und G_0 das Gewicht des Lösungsmittels bedeuten. Die *molekulare Siedepunktserhöhung*

$$\Delta T_{sm} = \frac{R\,T_s^2}{1000 \cdot r} \tag{7/16}$$

ist für jedes Lösungsmittel eine Konstante, die sich aus der Siedetemperatur T_s und der spezifischen Verdampfungswärme r berechnet.

Zur Vermeidung von Siedeverzügen benutzt man zur Messung der Siedepunktserhöhung die BECKMANNsche Methode in der von LANDSBERGER abgeänderten Form (Abb. 432). Der Apparat besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Glasgefäßen A und B, die außen von einer Isolierschicht I umgeben sind. In die in B befindliche Lösung taucht ein BECKMANN-Thermometer T

(s. Abb. 13) und ein Dampfrohr C, durch das aus einer verschlossenen Kochflasche Lösungsmitteldampf eingeleitet wird. Durch eine Öffnung O in B und einen Ablaß D im Außengefäß strömt der überschüssige Dampf ab. Nachdem zuerst die Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels beobachtet ist, wird der Verschluß E des Innengefäßes abgenommen und die abgewogene Menge G der zu lösenden Substanz zugegeben. Nachdem diese aufgelöst ist, wird wieder Dampf eingeleitet und erneut der Siedepunkt der Lösung bestimmt. Weitere Abänderungen dieser Methode siehe SCHÄFER (819).

7.14 *Gefrierpunktserniedrigung in Lösungen*

Wie aus Abb. 433 hervorgeht, in der die Dampfdruckkurven von Wasser und einer Salzlösung aufgetragen sind, muß der Dampfdruckerniedrigung bzw. der Siedepunktserniedrigung von Lösungen auch eine *Gefrierpunktserniedrigung*

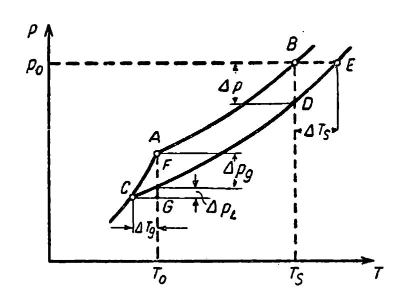


Abb. 433 Dampfdruckkurven von Wasser und einer Lösung

entsprechen. Die Dampfdruckkurve und Sublimationskurve des reinen Lösungsmittels werden durch A–B bzw. A–C dargestellt, wobei A den normalen Gefrierpunkt und B den Siedepunkt bedeuten. Nach den Gleichungen (7/14) und (7/15) muß die Dampfdruckkurve C–E unterhalb der des reinen Lösungsmittels verlaufen. Die Strecke $\overline{AF} = \Delta P_g$ stellt die Dampfdruckerniedrigung beim Gefrierpunkt, $\overline{BD} = \Delta P_s$ die am normalen Siedepunkt dar. Als weitere kennzeichnende Größen erscheinen in Abb. 433 die Strecken $\overline{CG} = \Delta T_g$, der Gefrierpunktserniedrigung und die zugehörige Dampfdruckänderung $\overline{AG} = \Delta P_g$ längs der Sublimationskurve. Die Drucksenkung $\Delta P_L = \overline{FG}$ auf der Dampfdruckkurve C–E der Lösung entspricht der Temperatursenkung ΔT_g. Wie sich nachweisen läßt, erhält man für die *Gefrierpunktserniedrigung* die Beziehung

$$\Delta T_g = \Delta T_{gm} \cdot \frac{1000\,G}{m G_0}, \tag{7/17}$$

wobei die *molekulare* Gefrierpunktserniedrigung

$$\Delta T_{gm} = \frac{R\,T_g^2}{1000\,L_g} \tag{7/18}$$

analog zu Gleichung (7/16) für das Lösungsmittel eine Konstante ist. Die Größen T_g und L_g stellen den normalen Gefrierpunkt und die Schmelzwärme dar.

In Abb. 434 ist der von BECKMANN angegebene Apparat zur Bestimmung von ΔT_g dargestellt. In einem weiten Reagenzrohr A, in welches das BECKMANN-Thermometer T und der Rührer R_1 eintauchen, befinden sich das Lösungsmittel bzw. die Lösung. Um den Inhalt von A im Kältebad C, das mit einem Rührer R_2 versehen ist, langsam abkühlen zu können, ist A von einem zweiten Glasgefäß B umgeben. Zum Einbringen der aufzulösenden Substanz ist ein seitlicher Rohransatz D angebracht. Zunächst beobachtet man den

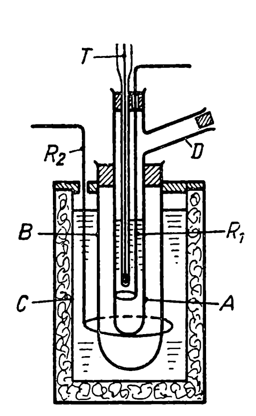


Abb. 434 Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung

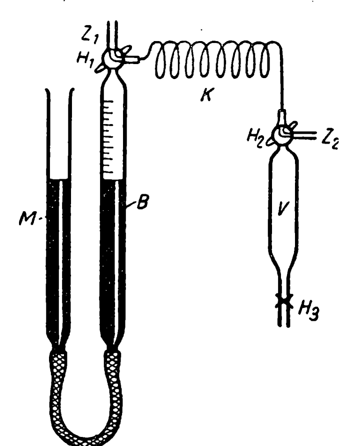


Abb. 435 Messung der Löslichkeit von Gasen

Temperaturabfall für das reine Lösungsmittel unter dauerndem Rühren, wobei meist eine Unterkühlung auftritt, die durch Einbringen eines kleinen Kriställchens des Lösungsmittels aufgehoben wird. Nachdem der Inhalt wieder aufgetaut ist, wird eine abgewogene Menge G der zu lösenden Substanz eingebracht und die Messung wiederholt. Einzelheiten siehe EUCKEN-SUHRMANN (*261*).

An Stelle eines Flüssigkeitsthermometers lassen sich nach ABEL, REDLICH und LENGYEL (*1*) *Differentialthermoelemente* oder Thermosäulen (s. § 1.34) zur Messung von ΔT_g verwenden, deren Lötstellen in die Lösung bzw. in das Lösungsmittel eintauchen.

Vielfach werden die Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung von Lösungen entsprechend den Gleichungen (7/17) und (7/15) zur Bestimmung des Molekulargewichtes m benutzt.

7.15 *Löslichkeit von Gasen*

Soll die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit untersucht werden, so wird diese zuerst durch Kochen in einem Rückflußkühler von bereits gelösten Gasen befreit. Die Messung der Löslichkeit wird mit Hilfe der in Abb. 435 dargestellten Apparatur durchgeführt, die aus der Bürette B, der Metallkapillaren

K und dem Volumen V bekannten Inhalts besteht. Um den Gasdruck messen zu können, wird B durch einen Gummischlauch mit dem Manometerrohr M verbunden und mit Quecksilber gefüllt. Zunächst wird V, das oben mit dem Dreiwegehahn H_2, unten durch einen gewöhnlichen Hahn H_3 verschlossen ist, über die Zuleitung Z_2 mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt; gleichzeitig wird Quecksilber über die Zuleitung Z_1 bis zum Dreiwegehahn H_1 hochgesaugt. Man spült die Kapillare von Z_1 aus mit dem zu lösenden Gas und füllt damit die Bürette, wobei Druck und Gasmenge gemessen werden. Nunmehr wird V über H_2 und H_1 mit B verbunden und zur Beschleunigung der Gasaufnahme geschüttelt. Um eine konstante Temperatur während des Versuches aufrechterhalten zu können, befindet sich V in einem Thermostaten T. Nach Beendigung der Gasaufnahme wird erneut die Gasmenge und der Druck in B gemessen, wobei der Partialdruck des Flüssigkeitsdampfes zu berücksichtigen ist. Schließlich läßt man die Flüssigkeit durch H_3 abfließen und bestimmt deren Menge durch Wägung.

7.16 *Zustandsdiagramm im flüssig-gasförmigen Gebiet*

Es sind bisher binäre Systeme betrachtet worden, bei denen nur *eine* Mischphase vorhanden war, so daß die zweite Phase lediglich eine der beiden Komponenten enthielt. Es sollen nunmehr Systeme mit *zwei* Mischphasen behandelt werden, wie z. B. Wasser und Ammoniak, bei denen beide Komponenten sowohl in der Flüssigkeit als auch im Dampf enthalten sind.

Geht man von der Dampfdruckkurve eines reinen Stoffes aus, die man in einem nicht zu großen Temperaturbereich durch die Beziehung

$$\log p = a - \frac{b}{T}$$

ausdrücken kann, so ergibt die graphische Darstellung im $\log p$ - $\frac{1}{T}$-Diagramm Gerade. Wird ein Flüssigkeitsgemisch der Zusammensetzung ξ [s. Gleichung (7/1)] verdampft, so ist der Dampfdruck nicht nur von der Temperatur T, sondern auch von ξ abhängig; es ergibt sich ein *Lösungsfeld*, das durch die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten begrenzt wird.

In einem aus dem schwerer siedenden Bestandteil 1 und dem leichter siedenden Bestandteil 2 bestehenden homogenen Flüssigkeitsgemisch verdampft vorwiegend die Flüssigkeit 2, weshalb sich die auf die Komponente 2 bezogene Zusammensetzung ξ in beiden Phasen unterscheiden wird. Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge solcher Gemische werden zweckmäßig im T-ξ- oder p-ξ-Diagramm dargestellt.

In Abb. 436 ist ein T-ξ-Diagramm für den konstanten Druck p dargestellt, z. B. für das Gemisch $O_2 + N_2$. Geht man vom Punkt a aus, dessen Zustand durch die Temperatur T_a und die Zusammensetzung ξ_a gekennzeichnet ist, und führt Wärme zu, so beginnt das Gemisch bei der Temperatur T_b zu sieden. Der erste dabei gebildete Dampf hat einen höheren ξ-Wert als $\xi_a = \xi'_b$, und zwar die Zusammensetzung ξ''_c, da $T_b = T_c$ sein muß. Da nun vorzugsweise die leichter siedende Flüssigkeit 2 verdampft, nimmt die Zusammensetzung ξ' der

siedenden Restflüssigkeit ab, so daß bei weiterer Wärmezufuhr die Temperatur des Gemisches zunehmen kann. Bei der Temperatur T_d besitzt die Flüssigkeit die Zusammensetzung ξ_e' und der Dampf den Wert ξ_f''. Bei weiterer Erwärmung bis zur Temperatur T_h ist die Flüssigkeit in trocken gesättigten Dampf verwandelt, dessen Konzentration ξ_h'' der Anfangszusammensetzung ξ_a entspricht; der letzte Flüssigkeitstropfen besitzt die Zusammensetzung ξ_g'. Im Punkt d verhält sich der flüssige Anteil y und der dampfförmige Anteil x wie

$$\frac{y}{x} = \frac{\xi_f'' - \xi_a}{\xi_a - \xi_e'} = \frac{\overline{df}}{\overline{ed}}, \qquad (7/19)$$

und da $x + y = 1$, ergibt sich

$$x = \frac{\overline{ed}}{\overline{ef}} \quad \text{und} \quad y = \frac{\overline{df}}{\overline{ef}}.$$

In Tabelle 99 (S. 444) ist die Zusammensetzung von flüssiger und gasförmiger Luft bei verschiedenen Gleichgewichtstemperaturen angegeben. An Hand der Abb. 436 kann auch der *Kondensationsvorgang* eines Dampfgemisches in einem geschlossenen Behälter verfolgt werden. Geht man vom Zustand 1 im Dampfraum aus und kühlt das Gemisch ab, so wird der erste sich bildende Tropfen die Zusammensetzung ξ_b' besitzen. Dadurch reichert sich der Dampf an der leichter siedenden Komponente 2 an und sinkt die Kondensationstemperatur, bis schließlich das letzte Kondensat sich in der Zusammensetzung ξ_p abscheidet.

Den geometrischen Ort g–p bezeichnet man als *Siedelinie* und die Begrenzung h–c als *Taulinie*; zwischen beiden Grenzkurven besteht ein Gleichgewichtsgemisch von Flüssigkeit und Dampf. Mit wachsendem Druck verschiebt sich die „Siedelinse" nach oben, wie in Abb. 436 für den Druck $p' > p$ gezeichnet ist.

Genaue Bestimmungen der Gleichgewichtskurven sind erst in letzter Zeit für die wichtigsten Gasgemische ausgeführt worden. Das liegt daran, daß eine genaue und schnelle Gasanalyse schwierig auszuführen und die Einstellung eines wirklichen Phasengleichgewichtes problematisch ist. Hierzu kommt, daß bei niedrig siedenden Flüssigkeiten die Werte der Diffusionskonstanten und der Wärmeleitfähigkeit klein sind und die Gleichgewichtseinstellung verzögern.

Bei der *Tau- und Siedepunktsmethode* wird ein Gasgemisch bekannter Zusammensetzung in einen Druckbehälter bei konstanter Temperatur gefüllt und der Druck beobachtet, bei dem die Kondensation beginnt und beendet ist. Dieses Verfahren wurde von Holst und Hamburger (*427*) auf *Argon-Stickstoff*-Gemische und von Bourbo und Ischkin (*99*) auf *Argon-Sauerstoff*-Gemische angewandt und ist von Sage und Lacey (*816*) wesentlich verbessert worden. Die in Abb. 437 schematisch dargestellte Versuchsanordnung von Bourbo und Ischkin besteht aus dem Kryostaten A, der mit flüssigem Sauerstoff gefüllt ist und dem Gleichgewichtsbehälter B von etwa 10 cm³ Inhalt aus Glas. Die Temperatur wird durch ein Sauerstoff-Dampfdruck-Thermometer T bestimmt, dessen Druck am Manometer M_1 abgelesen wird. Durch einen mechanisch betätigten Rührer R_1 wird für eine homogene Temperaturverteilung

in A gesorgt. Das Gasgemisch bekannter Zusammensetzung wird aus der Druckflasche C entnommen und über das Ventil V dem Meßgefäß B zugeführt. Dieses ist mit einem leichten, elektromagnetisch betätigten Rührer R_2 versehen; der Behälterdruck wird am Quecksilbermanometer M_2 abgelesen. Die Temperatur des Kryostaten wird durch Abpumpen von Sauerstoffdampf auf den gewünschten Wert eingestellt. Mit dieser Apparatur wurde lediglich der Siedepunkt, d. h. der Druck bestimmt, bei dem die verschiedenen Mischungen vollkommen kondensierten.

Die von STECKEL (*888*) zur Untersuchung von *Stickstoff-Kohlenmonoxyd*-Gemischen benutzte Versuchsanordnung ist in Abb. 438 dargestellt und erlaubt die Messung des Tau- und Siedepunktes bis zu 17 at. Das Gleichgewichtsgefäß

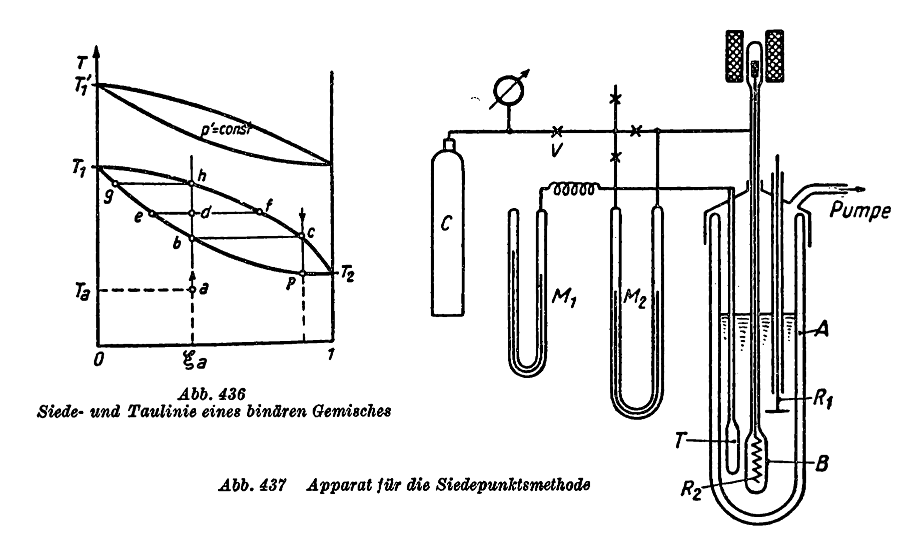


Abb. 436
Siede- und Taulinie eines binären Gemisches

Abb. 437 Apparat für die Siedepunktsmethode

A aus Kupfer ist mit einem Dampfdruckthermometer T versehen und befindet sich in einem Kryostaten B. Das Gasgemisch bekannter Zusammensetzung wird aus dem Stahlzylinder C über die Ventile V_1 und V_2 und eine dünne Kapillare K aus Neusilber dem Versuchsgefäß A zugeführt. Durch die beiden Manometer M_1 und M_2 wird der Druck in A und vor dem Ventil V_1 bestimmt. Der Raum zwischen V_1 und V_2, der hauptsächlich durch das Manometervolumen bestimmt ist, wird aus C mit dem Gasgemisch gefüllt und in kleinen Mengen bei geschlossenem Ventil V_2 und geöffnetem V_1 in das Gefäß A abgefüllt. Trägt man den Druck in M_2 als Funktion des Druckes am Manometer M_1 auf, so erhält man Gerade, solange keine Kondensation in B stattfindet. Am Taupunkt ergibt sich ein Knick in diesem Diagramm, da durch die Kondensation der Druckanstieg geringer wird. Ist das Gefäß vollständig mit Flüssigkeit gefüllt, so steigt nach einem zweiten Knick der Druck in M_2 sehr steil an.

Bei der *statischen* Methode werden Druck und Temperatur in einem Gleichgewichtsgefäß so gewählt, daß der Zustandspunkt im inhomogenen Bereich des Phasendiagramms liegt. Durch zwei seitliche Öffnungen am oberen und unteren

Deckel des Behälters können die Analyseproben entnommen werden. Aus der Zusammensetzung beider Proben läßt sich das Zweiphasengebiet konstruieren. Dieses Verfahren wurde von VERSCHOYLE (*949*) für *Wasserstoff-Stickstoff*-Gemische und von FEDORITENKO und RUHEMANN (*270*) für *Helium-Stickstoff*-Gemische angewandt.

Beim *Durchflußverfahren* strömt das Gemisch langsam und kontinuierlich bei konstantem Druck durch einen Flüssigkeitskryostaten, wobei sich die Flüssigkeit in einem Abscheider unterhalb des Apparates sammelt, während die Gasphase in einem Gasometer aufgefangen wird. Nach Beendigung des Versuches werden beide Phasen analysiert; vielfach wird die Zusammensetzung bereits während des Versuches kontinuierlich bestimmt. Dieses Verfahren

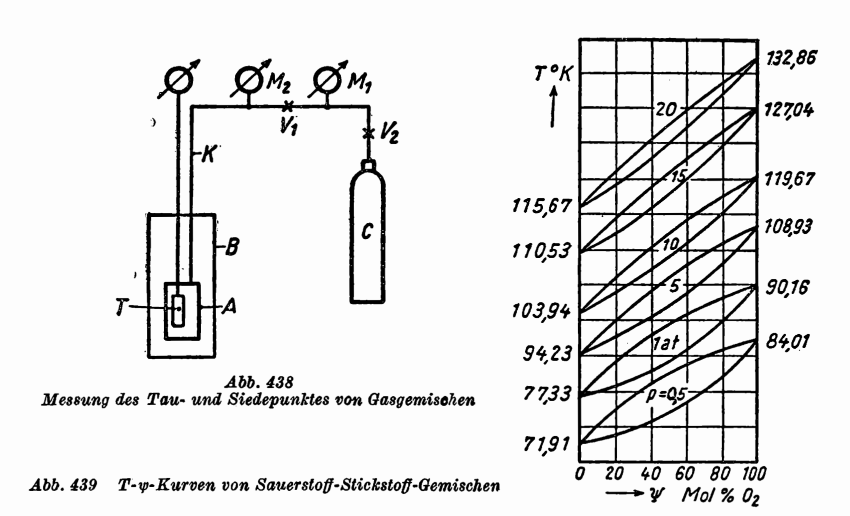


Abb. 438
Messung des Tau- und Siedepunktes von Gasgemischen

Abb. 439 *T-ψ-Kurven von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen*

wurde von RUHEMANN und ZINN (*812*) für Gemische von *Wasserstoff-Stickstoff-Kohlenmonoxyd* und RUHEMANN (*811*) für CH_4-C_2H_6-Gemische angewandt.

Die von DODGE und DUNBAR (*219*) entwickelte *Zirkulationsmethode* benutzt eine Quecksilberpumpe, die das Gasgemisch durch die Flüssigkeit im Gleichgewichtsgefäß bei konstantem Druck und Temperatur pumpt. Im Laufe der Zeit erreichen beide Phasen einen Gleichgewichtszustand, der durch dauernde Analyse verfolgt wird.

In Abb. 439 sind nach den Messungen von DODGE und DUNBAR (*219*) die T-ψ-Kurven von *Sauerstoff-Stickstoff*-Gemischen bei verschiedenen Drücken dargestellt. Weitere Zweiphasendiagramme sind in der Monographie von RUHEMANN (*809*) enthalten. Von NEWMAN (*695*) wurden Messungen an binären Mischungen von H_2, D_2 und HD durchgeführt; Untersuchungen des Gleichgewichts fest-gasförmig für die Systeme H_2—N_2, H_2—CO und H_2—N_2—CO wurden von DOKOUPIL, SOEST und SWENKER (*221*) veröffentlicht.

7.17 *Zustandsdiagramm fest-flüssig (443)*

7.171 GIBBSsche Phasenregel

Aus der allgemeinen Zustandsgleichung

$$F(p, v, T) = 0$$

für einen einheitlichen Körper geht hervor, daß dieser zwei unabhängige Variable besitzt, wodurch die dritte eindeutig definiert ist. Man sagt, daß das homogene Einstoffsystem *zwei Freiheitsgrade* besitzt. Sind hingegen mehrere Phasen vorhanden, z.B. Festkörper-Schmelze, so reduziert sich die Zahl der Freiheitsgrade auf *eins*, da sich beide Phasen hinsichtlich Druck und Temperatur im Gleichgewicht befinden müssen.

In einem *Zweikomponentensystem* tritt als weitere Veränderliche die Zusammensetzung ψ bzw. der Gewichtsanteil ξ hinzu, die im allgemeinen in der festen und flüssigen Phase verschieden sind. Eine allgemein gültige Regel zwischen der Zahl der Komponenten n, der Freiheitsgrade f und der auftretenden Phasen p

$$f + p = n + 2 \tag{7/20}$$

wurde von GIBBS aufgestellt. Für ein *binäres System* ($n = 2$) und die beiden Phasen fest-flüssig ($p = 2$) sind somit zwei Freiheitsgrade vorhanden, die sich auf *einen* reduzieren, wenn man den Einfluß des Druckes vernachlässigt.

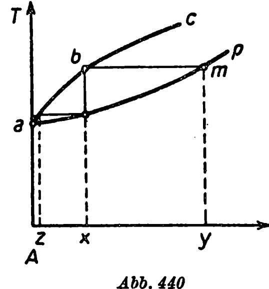
7.172 Mischkristallbildung

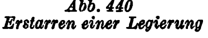
Werden zwei feste Stoffe, z.B. die Metalle A und B, gemeinsam geschmolzen, so kann beim Erstarren das kristallisierende Metall A fremde Atome des Zustandes B in sein Raumgitter aufnehmen und einen *Mischkristall* bilden. Im Gegensatz zu den metallischen Verbindungen, in denen die Zusammensetzung nur diskrete Werte annehmen kann, ändert sich die des Mischkristalles wie bei gewöhnlichen Lösungen *stetig*.

In dem in Abb. 440 dargestellten Fall wächst die Temperatur, bei der sich aus der Schmelze Kristalle auszuscheiden beginnen, mit steigendem Zusatz des zweiten Metalls B; das Zweiphasengebiet wird durch die Kurven a–c und a–p begrenzt. Der Punkt b auf der *Liquidus-Kurve abc* gibt dann die Temperatur an, bei der eine Schmelze von der Zusammensetzung x zu kristallisieren beginnt. Oberhalb von abc sind die Legierungen flüssig, erst unterhalb der Temperatur b muß die Legierung neben der Schmelze Kristalle enthalten, die mehr vom zugesetzten Metall B enthalten müssen als die Schmelze b. Wie beim gasförmig-flüssigen Zweiphasengebiet (s. Abb. 436) läßt sich zeigen, daß die Kristalle den Zustand m, also die Zusammensetzung y annehmen müssen. Sinkt die Temperatur, so beginnt die an Metall B zunehmend verarmende Schmelze Kristalle auszuscheiden, deren Konzentration zwischen y und x liegt. Der letzte Rest Schmelze wird schließlich die Zusammensetzung z besitzen, während der erstarrende Mischkristall in der letzten Phase die Ausgangskonzentration der Schmelze x aufweist.

Im umgekehrten Fall, wenn die Erstarrungstemperatur durch den Zusatz des zweiten Metalles B erniedrigt wird, enthalten die sich ausscheidenden Kristalle weniger an B, während sich die Schmelze am Zusatz anreichert.

Der einfachste Fall, daß die beiden Komponenten A und B *lückenlos* mischbar sind, ist im T-x-Diagramm der Abb. 441 dargestellt. Oberhalb der *Liquidus-Kurve afb* ist die Legierung flüssig, unterhalb der *Solidus-Kurve aqpb* ist sie fest und besteht aus Mischkristallen. Geht man von der Konzentration x der Schmelze aus, so werden die ersten Mischkristalle entsprechend dem Zustandspunkt p auf der Soliduskurve an B angereichert sein, während die Schmelze an B verarmt. Dieser Vorgang setzt sich solange fort, bis schließlich die Restschmelze den Zustand h erreicht, dem in der festen Phase die Ausgangskonzentration x entspricht. Durch Ausscheidung von Kristallen, deren Zusammensetzung von der der Schmelze abweicht, reichert sich die Schmelze in der un-




Abb. 440
Erstarren einer Legierung

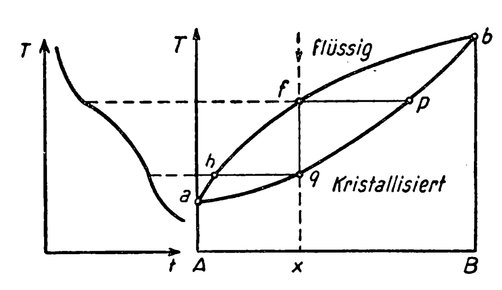


Abb. 441
Zustandsdiagramm einer lückenlosen Mischkristallreihe

mittelbaren Berührung mit den Mischkristallen an dem einen oder anderen Bestandteil an; die Zusammensetzung gleicht sich dann in der gesamten Schmelze durch *Konvektion* und *Diffusion* aus. Trägt man die Temperatur der erstarrenden Schmelze über der Zeit auf, so findet man in diesem Fall die links in der Abbildung dargestellte Kurve, die bei der Bildung des ersten Kristalls bei T_f und am Ende der Erstarrung bei T_h zwei Knicke aufweist, von denen der letzte im allgemeinen verwischt ist. Die Abkühlungskurve besitzt im Gegensatz zu der *reiner* Metalle (vgl. § 4.22) keinen Haltepunkt.

7.173 Eutektische Reaktion

Von den vielen vorhandenen, oft sehr verwickelten Zustandsdiagrammen binärer Systeme soll noch auf den besonders wichtigen Fall der *eutektischen Reaktion* hingewiesen werden, der in Abb. 442 dargestellt ist. Kristallisieren die beiden Komponenten nicht in demselben Raumgitter, so kann eine *beschränkte* Mischkristallbildung eintreten. Nimmt man wieder an, daß durch die zweite Komponente B der Schmelzpunkt von A stark herabgesetzt wird, so unterscheidet sich die Zusammensetzung der erstarrenden Mischkristalle stark von der Gleichgewichtskonzentration der Schmelze. Geht man von der Zusammensetzung x der Schmelze aus, so nimmt diese während der Erstarrung an B so weit zu, bis sie an einer B reicheren Kristallart gesättigt ist. Dasselbe gilt auch

für die Erstarrung einer an B reichen Schmelze. Im Punkt e wird eine Zusammensetzung der Schmelze erreicht, bei der sie gleichzeitig an α- und β-Mischkristallen der Zusammensetzung x_d bzw. x_f gesättigt ist. Bei konstanter Temperatur T_e zerfällt die Schmelze in die beiden Mischkristallarten unter Wärmeentziehung (*eutektische Reaktion*). Die Abkühlungskurve für die Anfangskonzentration x weist zunächst bei Kristallisationsbeginn einen Knick und während der eutektischen Reaktion, wie ein reiner Stoff, bei T_e einen Haltepunkt auf.

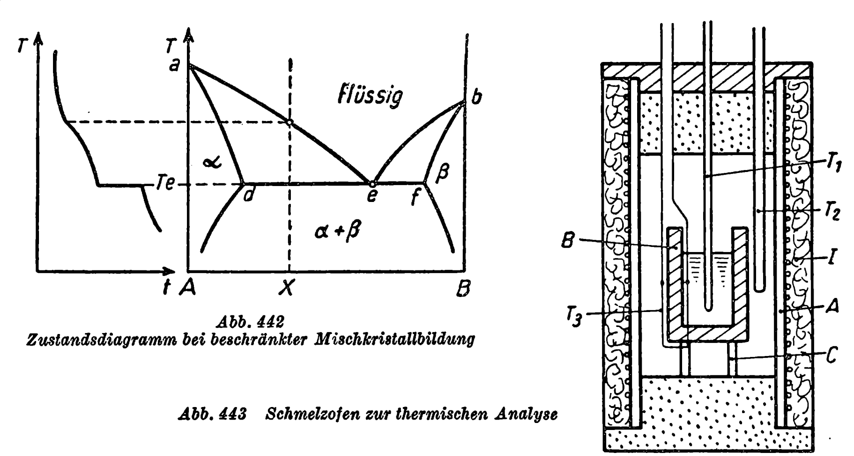


Abb. 442
Zustandsdiagramm bei beschränkter Mischkristallbildung

Abb. 443 Schmelzofen zur thermischen Analyse

7.174 Methoden zur Beobachtung der Solidus- und Liquidus-Kurven (*443*)

Wie bereits erwähnt und an zwei einfachen Beispielen demonstriert, werden die Grenzkurven des Mehrphasengebietes dadurch experimentell erhalten, daß man von Schmelzen bekannter Zusammensetzung ausgeht und bei konstanter Heizleistung des Ofens die Temperatur während der Abkühlung aufnimmt. Um grobe Meßfehler zu vermeiden, sollen innerhalb des Schmelzofens keine merklichen Temperaturdifferenzen vorhanden sein. Ferner soll die Abkühlungsgeschwindigkeit der Probenmasse entsprechend gering sein und die Schmelze während des Abkühlens gerührt werden, um Temperaturgradienten und Unterkühlung zu verhindern. Schmelztiegel, Heizrohr und Schutzrohr für das Thermometer sollen keine Verunreinigung der Schmelze hervorrufen.

In Abb. 443 ist eine Ofenkonstruktion nach Smith (*873*) angegeben, die sich zur quantitativen thermischen Analyse vorzüglich eignet. Diese besteht aus einem Rohr A aus keramischer Masse, das mit Heizdraht H oder Band aus Chromnickel oder Tantal bewickelt und nach außen mit einem Isoliermantel I versehen ist. Der Schmelztiegel B steht auf Chromnickelstützen C und besteht aus einer hochschmelzenden keramischen Masse. Durch Thermoelemente T_1 und T_2 wird sowohl die Temperatur der Schmelze als auch die im Ofenraum gemessen. Um eine möglichst konstante Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze einstellen zu können, wird am Tiegel B ein Differentialthermoelement T_3 angebracht, dessen Lötstellen sich an der Innen- und Außenwand des

schlecht wärmeleitenden Tiegels befinden. Durch eine automatische Temperaturregelung (s. § 1.8) wird eine konstante Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Tiegel aufrechterhalten. Bezeichnet man mit $\dot{Q}$ den Wärmefluß durch die Tiegelwand bei der Temperatur T, mit c_s und c_t die spezifischen Wärmen von Schmelze und Tiegel und mit m_s und m_t deren Massen, so ergibt sich aus $\dot{Q}\Delta t_1 = (c_s m_s + c_t m_t) \Delta T_1 + L m_s$ die *latente Wärme* L während des Erstarrungsvorgangs zu

$$L = \frac{\dot{Q}}{m_s} \Delta t_1,$$

wenn Δt_1 den Zeitabschnitt bedeutet, in dem sich die Temperatur der Schmelze nicht ändert (Haltepunkt). Die Größe $\dot{Q}$ kann unmittelbar aus den Abkühlungskurven mit leerem Tiegel und einer Eichsubstanz gewonnen werden.

Vielfach muß die Probe unter Vakuum geschmolzen und abgekühlt werden, wozu sich besonders wassergekühlte Öfen eignen, deren Vakuumdichtungen aus Gummi oder Hartwachs auf Zimmertemperatur gehalten werden. Eine von TEITEL und COHEN (*919*) angegebene Konstruktion enthält in einem Wassermantel ein schlankes Heizrohr aus *Alundum*, das durch mehrere Schutzzylinder nach außen gegen Wärmeverluste geschützt ist. An Stelle einer Heizwicklung lassen sich nach ADCOCK (*5*) auch *Induktionsöfen* zur thermischen Analyse verwenden, die auch evakuierbar sind und sich bis zu 1700°C eignen.

Oberhalb von 1000°C wird an Stelle von Thermoelementen die Temperatur durch optische Pyrometer (s. § 1.53) bestimmt, wozu auf den Ofendeckel zur bequemeren Beobachtung ein totalreflektierendes Prisma gesetzt wird.

Abkühlungs- und Erwärmungskurven von Legierungen bekannter Zusammensetzung liefern in vielen Fällen den genauen Verlauf der Grenzkurven im Zweiphasenbereich. In Ergänzung hierzu und in einigen Fällen als einzige Untersuchungsmethode überhaupt werden *röntgenographische, mikroskopische* und *dilatometrische* Methoden angewandt. Mit Hilfe von Strukturaufnahmen nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren kann aus dem Gitterparameter einer Zweistofflegierung auf die Zusammensetzung sehr genau geschlossen werden. Dilatometrische Untersuchungen werden vor allem für strukturelle Umwandlungen in der festen Phase angewandt. Die mikroskopische Betrachtung von Metallschliffen gibt schließlich Aufschluß über die Art und ungefähre Menge der festen Ausscheidungen.

In Sonderfällen kann die thermische Analyse durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit oder magnetischer Eigenschaften ergänzt werden.

Untersuchungen des Gleichgewichtsdiagramms der festen und flüssigen Phase von *Argon-Krypton* sind von HEASTIE (*385*) durchgeführt worden. Statt die Änderung $\frac{dQ}{dT}$ für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen zu beobachten, wird in einem geschlossenen Kalorimeter der Gesamtdruck gemessen. Wird dieser über der reziproken Temperatur aufgetragen, so ergeben sich zwei Gerade, die durch eine Kurve verbunden sind. Aus diesen Diagrammen lassen sich mit großer Genauigkeit die Solidus- und Liquidus-Kurven konstruieren.

7.2 Feuchtigkeitsmessung (*93, 108, 232, 351*)

7.21 *Allgemeines, Definitionen*

Unter *feuchter Luft* versteht man das Gemisch von Luft und Wasserdampf, wobei der Dampfdruck des Wasserdampfes in der Regel so klein ist, daß man diesen als vollkommenes Gas betrachten darf. Es gelten daher für dieses Gasgemisch die Gesetzmäßigkeiten des § 7.11.

Als Wasserdampfgehalt bezeichnet man das auf 1 kg bezogene Wasserdampfgewicht, d.h.

$$x = \frac{\text{kg Wasserdampf}}{\text{kg trockene Luft}}.$$

Sind

$$P_L = \frac{G_L R_L T}{V} \quad \text{und} \quad P_W = \frac{G_W R_W T}{V} \tag{7/21}$$

die Partialdrücke des Wasserdampfes (Index W) und der trockenen Luft (Index L), so beträgt der Gesamtdruck nach dem DALTONschen Gesetz (7/5)

$$P = P_L + P_W.$$

Ist V_{1+x} das Volumen, das 1 kg trockene Luft und x kg Wasserdampf einnimmt, so gilt

$$P_L V_{1+x} = R_L T, \tag{7/22}$$

$$P_W V_{1+x} = x \cdot R_W T. \tag{7/23}$$

Setzt man die Gaskonstanten $R_L = \frac{848}{m_L} = 29{,}3$ und $R_W = \frac{848}{m_W} = 47{,}1$, den Druck in *Torr* ein, wobei 1 kg/m² = 0,07355 Torr ist, so ergeben sich aus den Gleichungen (7/22) und (7/23) die numerischen Beziehungen

$$h_L V_{1+x} = 2{,}153\ T, \tag{7/24}$$

$$h_W V_{1+x} = 3{,}461\ x T, \tag{7/25}$$

wenn h in Torr gemessen wird und der Gesamtdruck

$$h = h_L + h_W \tag{7/26}$$

ist. Durch Einsetzen von (7/24) und (7/25) in die letzte Gleichung findet man die *Zustandsgleichung für feuchte Luft,* bezogen auf 1 kg trockene Luft mit x kg Wasserdampf:

$$h\, V_{1+x} = (2{,}153 + 3{,}461\ x)\ T. \tag{7/27}$$

Setzt man in diese Beziehung den Quotienten $\frac{V_{1+x}}{T}$ aus Gleichung (7/25) ein, so findet man die Formel

$$h_W = \frac{x\, h}{x + 0{,}622}, \tag{7/28}$$

aus der man den Partialdruck des Wasserdampfes ausrechnen kann, wenn x und der Gesamtdruck gegeben sind. Mit bekanntem Partialdruck h_W und Gesamtdruck h berechnet sich der Wasserdampfgehalt aus

$$x = 0{,}622 \frac{h_W}{h - h_W}. \tag{7/28a}$$

Im Gegensatz zu einem Gemisch idealer Gase gilt die Beziehung (7/28a) nicht unbeschränkt, da beim Überschreiten eines bestimmten Druckes p_s bei vorgegebener Temperatur T_s (s. Abb. 444) die Grenze des Sättigungsgebietes von

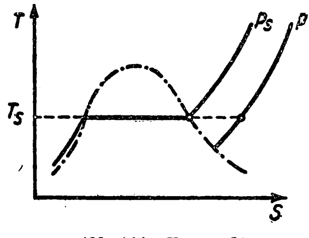


Abb. 444 Taupunkt

Wasser erreicht wird und sich Wasser in flüssiger Form oder Nebel auszuscheiden beginnt. Man nennt die Temperatur T_s, bei der die erste Nebelbildung eintreten würde, den *Taupunkt*. Für T_s nimmt x seinen Maximalwert, den *Sättigungswert* x_s und der Partialdruck h_W ebenfalls den *Sättigungsdruck* h_{Ws} an, wofür nach (7/28) und (7/28a) gelten muß

$$h_{Ws} = \frac{x_s h}{x_s + 0{,}622}, \tag{7/29}$$

$$x_s = 0{,}622 \frac{h_{Ws}}{h - h_{Ws}}. \tag{7/29a}$$

Man bezeichnet das Verhältnis des in 1 m³ vorhandenen Wasserdampfgewichts zu dem, das bei gleichem Gesamtdruck und gleicher Temperatur maximal vorhanden sein kann, als *relative Feuchtigkeit*. Für diese gilt also

$$\varphi = \frac{\dfrac{x}{V_{1+x}}}{\dfrac{x_s}{V_{1+x_s}}}. \tag{7/30}$$

Durch Anwendung von (7/25) auf beide Zustände findet man

$$\frac{h_W V_{1+x}}{h_{Ws} V_{1+x_s}} = \frac{x}{x_s}$$

und daraus

$$\varphi = \frac{h_W}{h_{Ws}}. \tag{7/31}$$

Die relative Feuchtigkeit ist demnach auch als Verhältnis von tatsächlich vorhandenem Wasserdampfdruck zu seinem Sättigungsdruck bei gleicher Temperatur definiert.

Als *absolute Feuchtigkeit* versteht man die in 1 m³ feuchter Luft vorhandene Wasserdampfmenge x, d.h.

$$\varphi_{abs} = \frac{x}{V_{1+x}} \text{ (kg/m}^3\text{)}. \tag{7/32}$$

7.22 *I-x-Diagramm*

In dem von Mollier entwickelten Enthalpiediagramm für feuchte Luft lassen sich die für verschiedene Meßverfahren verantwortlichen Vorgänge und alle Zustandsänderungen der feuchten Luft verfolgen. Für die Enthalpie von $1 + x$ kg feuchter Luft läßt sich setzen

$$I = i_L + x i_W. \tag{7/33}$$

Für die praktisch in Frage kommenden geringen Wasserdampfgehalte und innerhalb des relativ engen Temperaturbereiches können in der Beziehung

$$I = c_{pL} \cdot t + (r_W + c_{pW} \cdot t) \cdot x \tag{7/33a}$$

die spezifischen Wärmen von Luft und Wasserdampf konstant angenommen und für die mittlere Verdampfungswärme von Wasser $r_W = 595$ kcal/kg eingesetzt werden. Damit ergibt sich die Formel

$$I = 0{,}24\, t + x\,(595 + 0{,}46\, t), \tag{7/33b}$$

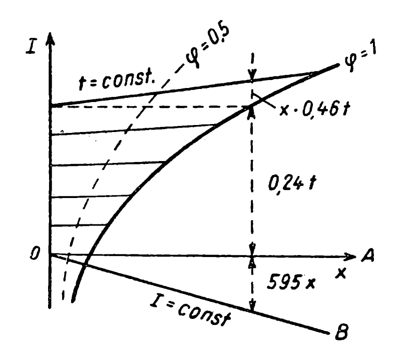
die sich nach Mollier besonders bequem in einem schiefwinkligen Koordinatensystem darstellen läßt, wie aus Abb. 445 hervorgeht. Auf der Achse OA wird die Wasserdampfkonzentration x, senkrecht hierzu die Größe $0{,}24\, t + x \cdot 0{,}46 \cdot t$ aufgetragen, wodurch sich die Isothermen $t = \text{const}$ ergeben. Die Isenthalpe $I = 0$ stellt eine Gerade OB mit der Neigung $-595\, x$ gegen die Gerade OA dar; die anderen Isenthalpen sind zu OB parallel. Trägt man bei konstantem Gesamtdruck, z.B. 1 at = 735,5 Torr auf jeder Isothermen von der Achse $x = 0$ ausgehend die dazugehörige Sättigungskonzentration x_s auf, so findet man die Sättigungskurve $\varphi = 1$. Diese weist bei 0° einen leichten Knick auf, da unterhalb des Eispunktes die Dampfspannungskurve für Eis anzuwenden ist. Ferner können mit Hilfe der Gleichungen (7/31) und (7/28a) für verschiedene Relativfeuchtigkeiten φ die zugehörigen Werte von x gefunden und in das Diagramm als Linien konstanter relativer Feuchtigkeit eingezeichnet werden.

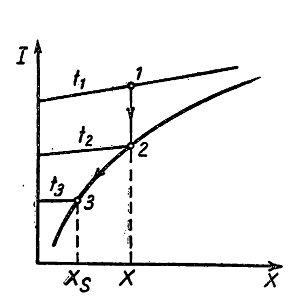
Verfolgt man in diesem Diagramm (s. Abb. 446) die Abkühlung feuchter Luft vom Anfangszustand x, t_1 (Punkt 1), so trifft die Gerade $x = \text{const}$ die Sättigungslinie im Punkt 2, dem eine Taupunktstemperatur t_2 entspricht. Wird die

feuchte Luft auf die Temperatur t_3 abgekühlt, so erhält man im Punkt 3 gesättigte feuchte Luft der Zusammensetzung x_s und einen Wasserniederschlag $x - x_s$. Bezeichnet man mit c_W die spezifische Wärme von Wasser, so berechnet sich die Enthalpie des Ausgangsgemisches zu

$$I = I_s + (x - x_s)\, c_W \cdot t. \tag{7/34}$$

Findet eine Abkühlung auf Temperaturen unterhalb des Eispunktes statt, muß an Stelle von c_W die spezifische Wärme von *Eis* eingesetzt werden, da sich ein Reifniederschlag bildet.





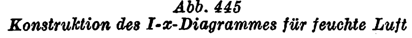


Abb. 445
Konstruktion des I-x-Diagrammes für feuchte Luft

Abb. 446
Kondensation von feuchter Luft

7.23 *Psychrometrie (316)*

Das *Psychrometer* besteht aus zwei Thermometern, von denen das eine am Quecksilbergefäß eine Befeuchtungsvorrichtung besitzt, die meist aus einem Stoff- oder Gazebeutel besteht, dessen Ende in ein Wassernäpfchen taucht. Mit Hilfe eines Ventilators wird die Luft an den beiden parallel zueinander angeordneten Thermometern vorbeigesaugt (Abb. 448). Vom „feuchten" Thermometer wird Wasser in die Luft hinein verdampft, wodurch sich das Wasser, aber auch die über das feuchte Thermometer streichende Luft abkühlt. Im Beharrungszustand besitzt das Thermometer konstante Temperatur; die zur Verdampfung des Wassers notwendige Wärmemenge wird der Luft entnommen, die sich mit Wasserdampf sättigt. Der Vorgang läßt sich so auffassen, als ob man bei der Temperatur t_f des feuchten Thermometers so viel Wasser zur Luft zumischt, daß diese sich sättigt.

An Hand des I-x-Diagrammes (Abb. 447) läßt sich das Zumischen von Wasser oder Wasserdampf zu feuchter Luft leicht verfolgen. Ausgehend vom Zustand 1 der Enthalpie $I_1 x_1$ sollen zu $G_L(1 + x_1)$ kg feuchter Luft G_W kg Wasser bzw. gesättigter Wasserdampf vom Wärmeinhalt i_W zugemischt werden. Für diesen Vorgang gilt die Wärme- und Stoffbilanz

$$G_L I_1 + G_W i_W = G_L I_2$$

$$G_L x_1 + G_W = G_L x_2.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich durch Umformen

$$\frac{I_2 - I_1}{x_2 - x_1} = i_W, \tag{7/35}$$

d.h., die Zustandsänderung erfolgt unter einer Neigung i_W vom Punkt 1 ausgehend. Da $i_W = c_W \cdot t_f$ und $c_W = 1$, ergibt sich aus (7/35) die einfache Beziehung

$$\frac{I_2 - I_1}{x_2 - x_1} = t_f. \tag{7/35a}$$

Da der Zustand 2 des feuchten Thermometers auf der Sättigungslinie liegt und die Temperatur t_1 des trockenen Thermometers ebenfalls bekannt ist, findet

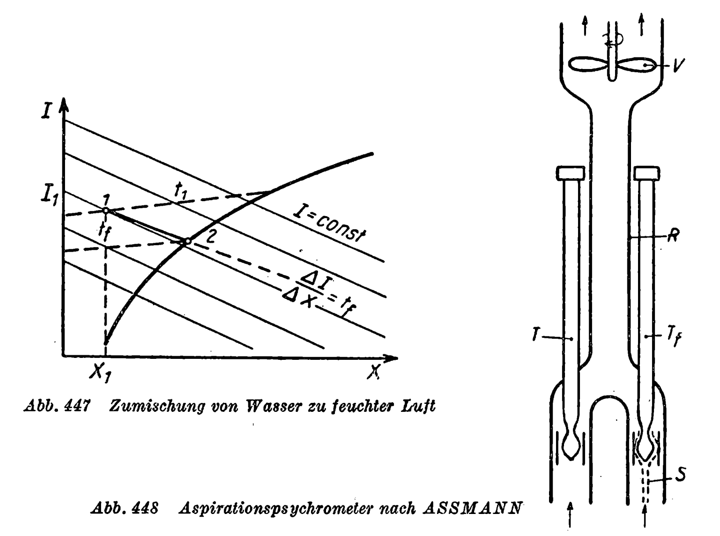


Abb. 447 Zumischung von Wasser zu feuchter Luft

Abb. 448 Aspirationspsychrometer nach ASSMANN

man nach (7/35a) den Zustandspunkt 1 und damit die absolute oder relative Feuchtigkeit dadurch, daß man durch den Punkt 2 eine Gerade der Neigung t_f zieht und den Schnittpunkt mit der Isothermen t_1 sucht.

Die Temperatur t_f ist die untere Grenztemperatur, die Wasser und Luft beim Verdunstungsvorgang annehmen können; diese wird *Kühlgrenze* genannt. Wie aus Abb. 447 hervorgeht, kann man Luft bestimmter Temperatur um so tiefer kühlen, je trockener sie ist.

Als *psychrometrische Gleichung* bezeichnet man die bereits 1822 von IVORY abgeleitete Beziehung

$$\varphi = 100 \left[\frac{h_f}{h_t} - \frac{H c_p (t - t_f)}{\gamma \cdot r \cdot h_t}\right], \tag{7/36}$$

in der t und t_f die am trockenen und feuchten Thermometer abgelesenen Temperaturen, h_f und h_t die zu t_f und t gehörenden Partialdrücke des Wasserdamp-

fes (in Torr), γ die Luftdichte und H der Barometerstand bedeuten. Die Verdampfungswärme r muß dabei auf die feuchte Temperatur t_f bezogen werden. Der Gültigkeitsbereich dieser Gleichung ist von EBERT (*231*) und EBERT und PFEIFFER (*237*) auch für hohe Temperaturen erweitert worden. Zum praktischen Rechnen eignet sich die Formel von SPRUNG

$$h_t = h_f - 0{,}5 \frac{H}{755} (t - t_f), \tag{7/37}$$

die auf etwa 1% genau ist. Von MÜLLER-COSNA und MAIER-LEIBNITZ (*685*) wird diese Beziehung eingehend diskutiert.

Das von ASSMANN zu hoher Vollkommenheit entwickelte *Aspirationspsychrometer* besteht, wie aus Abb. 448 ersichtlich ist, aus den beiden Quecksilberthermometern T und T_f, deren Meßgefäße von einem polierten doppelten Metallschutzrohr R umgeben sind. Durch R wird mit Hilfe eines kleinen Ventilators V, der von einem Uhrwerk oder Elektromotor angetrieben wird, die Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 m/s an den Thermometern vorbeigesaugt. Die Thermometerkugel des feuchten Thermometers ist mit Seidengaze S überzogen, die ständig feucht gehalten wird (*37*).

Da die relative Feuchtigkeit φ sowohl von der psychrometrischen Temperaturdifferenz als auch von der Temperatur des trockenen Thermometers abhängt, ist die Ermittlung von φ etwas umständlich. Für praktische Messungen genügt meist das in Abb. 449 wiedergegebene Diagramm, in dem über der Temperatur t und der psychrometrischen Differenz $t - t_f$ die Kurven gleicher Relativfeuchtigkeit eingetragen sind.

Die *elektrischen Psychrometer* besitzen den Vorteil größerer Genauigkeit, der kompakten Bauweise und der Möglichkeit der Fernablesung. Die von LORENZEN (*611*) angegebene Konstruktion besitzt sechs in Serie geschaltete Kupfer-Konstantan-Thermoelemente, von denen drei mit einem feucht gehaltenen Docht umwickelt sind. Durch ein Zentralrohr, an dem sternförmig die einzelnen Thermolötstellen befestigt sind, wird die Luft angesaugt.

Der von SIEMENS und HALSKE (*602*) hergestellte Feuchtigkeitsmesser (Abb. 450) besteht aus zwei Widerstandsthermometern T und T_f in einem gebogenen Schutzrohr R, durch das die Luft angesaugt wird. Der Ventilator V wird von einem kleinen Elektromotor M angetrieben. Das feuchte Thermometer T_f ist mit einem hohlen Docht D überzogen, dessen Ende in ein Wassernäpfchen W taucht.

Die elektrischen Meßverfahren besitzen den großen Vorteil, daß durch spezielle Schaltungen die relative Feuchtigkeit *direkt* angezeigt werden kann.

Von JEHN (*469*) wurde ein Psychrometer mit nur einem Thermometer angegeben, das periodisch in ein Wassergefäß getaucht wird und dessen Temperaturänderungen registriert werden. Als Thermometer wird ein *Thermistor* (s. § 1.433) kleiner Masse benutzt, der 10 sec lang in das Wassernäpfchen getaucht und 20 sec dem vorbeistreichenden Luftstrom ausgesetzt wird. Bei einer Meßgenauigkeit von 0,05°C konnte die relative Feuchtigkeit auf einige $1^0/_{00}$ gemessen und registriert werden.

Allgemeine Überlegungen über die Thermometrie bei Feuchtigkeitsmessungen wurden von EWELL (*263*) angestellt; das Aspirations-Psychrometer als physikalisches Meßinstrument wird von DINGELACKER (*216*) behandelt.

Wie ausführlich von BONGARDS (*93*) nachgewiesen werden konnte, ist die Geschwindigkeit der Luft, die an der Meßstelle des feuchten Thermometers herrscht, von großem Einfluß auf die Psychrometerkonstante. Mit wachsender Luftgeschwindigkeit steigt auch die verdampfte Wassermenge und die damit dem feuchten Thermometer entzogene Wärmemenge. Ein feuchtes Thermometer in ruhender Luft wird die Umgebung voll sättigen und eine weitere Verdampfung fast verhindern.

Die psychrometrische Feuchtigkeitsmessung bei Temperaturen über 100°C (*103*) ist natürlich nur möglich, wenn die Temperatur des feuchten Thermometers diese Temperatur nicht überschreitet. Da der Sättigungsdruck von

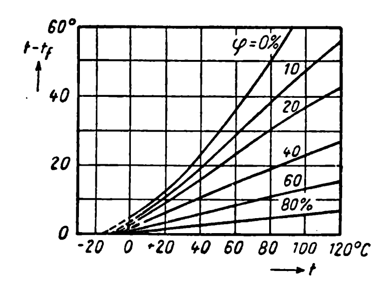


Abb. 449
Kurven gleicher relativer Feuchtigkeit

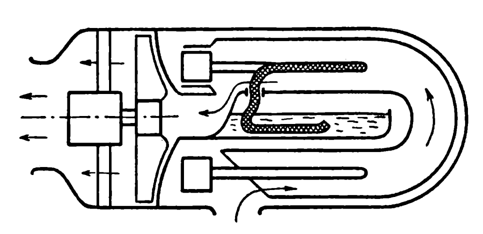


Abb. 450
Feuchtigkeitsmesser von SIEMENS und HALSKE

Wasser bei 180°C bereits 7521 Torr beträgt, kann die relative Feuchtigkeit bei Normaldruck höchstens 10% betragen. Durch geeignete Mittel muß für die dauernde Erneuerung des schnell verdunstenden Befeuchtungswassers gesorgt werden.

7.24 *Kondensationsverfahren*

Prinzipiell sind die gewöhnlichen gasanalytischen Methoden auch zur Feuchtigkeitsmessung geeignet, obwohl die zu erwartende Genauigkeit wegen des geringen Wasserdampfgehaltes nicht sehr groß ist.

Es kommen hierzu Kondensationsverfahren mit Volumenmessung in Frage, bei denen von zwei gleichen Luftvolumina ausgegangen und in einem der Meßgefäße der Wasserdampf durch konzentrierte Schwefelsäure absorbiert wird. Durch Vergleich der beiden Volumina und Berücksichtigung der zugeführten Menge Absorbens läßt sich die Wasserdampfmenge mit einer Differentialmethode ermitteln. An Stelle der Volumenmessung kann auch der Druck gemessen werden (*372*), wobei die Wasserabsorption der Gefäßwandungen Fehler verursachen kann.

Die Kondensationsmethode kann auch in der Weise angewandt werden, daß man das Absorbens, das in ein bekanntes Volumen mit feuchter Luft eingebracht wird, vor und nach der Wasseraufnahme wiegt. Die zur Wasserabsorp-

tion benutzte konzentrierte Schwefelsäure verteilt man zweckmäßig auf Bimssteinstücke, um die Oberfläche der absorbierenden Schicht zu vergrößern. *Chlorcalcium*, das häufig zur Trocknung verwendet wird, scheint hierzu wenig geeignet zu sein, da nach ECKERT und WULFF die relative Feuchtigkeit von Luft im Gleichgewicht mit $CaCl_2$ 2,5%, mit KOH 7%, mit NaOH 3%, mit $Mg(ClO_4)_2$ 0,5% und mit P_2O_5 0% beträgt. Sind in der Luft außer Wasserdampf keine kondensierbaren Bestandteile vorhanden, liefert das Ausfrieren mit *flüssiger Luft* sehr genaue Werte.

7.25 *Taupunktsmessung*

Die Bestimmung der absoluten Feuchtigkeit x durch die Taupunktsmethode geht aus Abb. 446 hervor. Sie besteht darin, die feuchte Luft *1* der Temperatur t_1 so weit abzukühlen, daß die Sättigungsgrenze erreicht und der Wasserdampf bei der tieferen Temperatur t_2 niedergeschlagen wird. Zu diesem Zweck muß die Luft an einem kühlbaren, verspiegelten Gefäß vorbeigeführt werden, dessen Temperatur t_2 so eingestellt wird, daß sich gerade ein Niederschlag von Wasserdampf bzw. Eis bildet. Die Abkühlung des *Taupunkt-Spiegels*, in dessen Oberfläche das Thermometer eingebaut ist, wird durch Verdampfen von *Äther* erzielt. Durch photoelektrische Messung der vom Spiegel reflektierten Intensität eines Beleuchtungslämpchens läßt sich sehr genau der beginnende Wasserniederschlag beobachten. JOHNSTONE (*478*) und TCHANG (*918*) haben dieses Verfahren zu einem Registriergerät ausgebaut.

Von REED (*766*) wird ein Registriergerät angegeben, bei dem der elektrische Widerstand des Wasserniederschlages über einen Verstärker eine Heizwicklung steuert, die diesen wieder zum Verdampfen bringt.

Bei geringen Feuchtigkeitsgehalten liegt der Taupunkt unterhalb von 0°, und es kann sich auf der Spiegeloberfläche unterkühltes Wasser oder Eis niederschlagen. Da unterkühltes Wasser und Eis verschiedene Sättigungsdrücke besitzen, muß auch die Art des Niederschlages festgestellt werden.

GLASER (*319*) hat daher vorgeschlagen, nicht nur den Spiegel zu belüften, sondern auch den Partialdruck im Gerät so weit zu steigern, daß die Taupunktstemperatur oberhalb von 0° liegt. Da bei den geringen Partialdrücken des Wasserdampfes dieser als ideales Gas angesehen werden darf, gilt für das Verhältnis der Partialdrücke

$$\frac{p'_W}{p_W} = \frac{P'}{P},$$

wenn p_W und p'_W die Partialdrücke des Wasserdampfes beim Gesamtdruck P bzw. P' bedeuten. Die Apparatur, die vereinfacht in Abb. 451 dargestellt ist, besteht aus einem von Wasser durchflossenen Kühlkörper A aus Messing, auf den oben der Tauspiegel S aus hochglanzpoliertem Monell-Metall gekittet ist, dessen Temperatur durch ein Thermoelement T gemessen wird. Die zu untersuchende Luft wird durch einen kleinen Kompressor C angesaugt, im Wasserkühler K gekühlt und durch das Meßgefäß B geleitet. Mit Hilfe eines Ventils V kann die Durchflußmenge konstant gehalten werden; am Manometer M wird der Gesamtdruck (bis zu 6 atü) abgelesen. Zur Beobachtung des Wasser-

beschlages ist ein Glühlämpchen L angebracht, dessen Spiegelbild durch die Glasplatte G betrachtet wird. Der Gesamtdruck wird bei der Messung so eingestellt, daß sich gerade ein feiner Niederschlag auf dem Spiegel bildet. Durch eine geringe Drucksenkung läßt sich der Niederschlag wieder zum Verdunsten bringen.

Von PRINS (*755*) wurde das GLASERsche Taupunktsmeßgerät eingehend untersucht und festgestellt, daß auch bei der Messung kleiner Feuchtigkeitsgehalte der Fehler weniger als $\pm$ 1% beträgt.

Von PUCK (*757*) wird ein Verfahren beschrieben, mit dem man den Gehalt eines Wasserdampf-Luft-Gemisches an einer zweiten Zusatzkomponente messen kann. Letztere wird auf der abgekühlten Oberfläche kondensiert, wobei sich jedoch vorher kein Wasserdampf niederschlagen darf. Als Anzeigevorrichtung dient eine Photozelle, welche das Auftreten des Taues automatisch registriert.

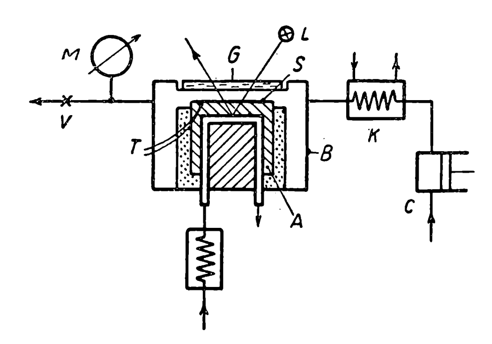


Abb. 451 Messung des Taupunktes nach GLASER

Die Messung der in der *Stratosphäre* vorhandenen geringen Feuchtigkeit von der Größenordnung 1 mg/m³ bei Temperaturen bis zu —90°C bringt einige Schwierigkeiten mit sich, die von BREWER, CWILONG und DOBSON (*105*) behandelt werden. Da bei —73°C der Sättigungsdruck über unterkühltem Wasser (0,0035 Torr) doppelt so groß ist wie über Eis, können bei nicht sicherer Unterscheidung erhebliche Fehlmessungen zustandekommen. Das vorgeschlagene Hygrometer besteht aus einer blanken waagerechten Aluminiumplatte, die auf einem unten offenen Hohlzylinder aus demselben Metall aufsitzt. Dieser Zylinder ist mit einem Widerstandsthermometer versehen und kann innen durch eine Kühlflüssigkeit oder flüssige Luft so weit abgekühlt werden, bis sich der Niederschlag bildet. In einer zweiten Ausführung wird der Metallspiegel aus Gold unter 45° durch ein Lämpchen beleuchtet und das vom Niederschlag hervorgerufene Streulicht durch eine Photozelle gemessen. Da Wassertröpfchen bei einer geringen Temperaturerhöhung des Spiegels viel schneller als ein Eisniederschlag verschwinden, kann man beide leicht unterscheiden. Bei einer Lufttemperatur von —50°C läßt sich der Tau- bzw. Reifpunkt auf $\pm$ 0,5° genau ermitteln.

Von WYLIE (*1003*) wurde kürzlich ein neues absolutes Hygrometer hoher Genauigkeit angegeben.

Die Taupunktsmethode hat vor anderen bekannten Verfahren prinzipielle Vorteile, vor allem ihre Anwendbarkeit in einem großen Temperaturbereich und die Möglichkeit der automatischen Registrierung.

7.26 *Feuchtigkeitsmessung durch hygroskopische Stoffe*

Eine Anzahl hygroskopischer flüssiger oder fester Stoffe ändert spezielle physikalische Eigenschaften in eindeutiger Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt der Luft. Von besonderer Bedeutung sind hygroskopische Faserstoffe, wie *Wolle* (*a*), *Kunstseide* (*b*), *Rohseide* (*c*) und vor allem *entfettetes Menschenhaar* (*d*), deren Länge, wie Abb. 452 zeigt, mit wachsender relativer Feuchtigkeit um einige Prozent zunimmt. Auch die Gewichtszunahme hygroskopischer Flüssigkeiten, wie *konzentrierte Schwefelsäure*, kann zur Feuchtigkeitsmessung herangezogen werden.

Die bekannteste Anwendung dieser Erscheinungen stellt das *Haarhygrometer* dar, das aus einem Bündel entfetteter Menschenhaare besteht, dessen geringe Dehnung mit bekannten Methoden gemessen wird. Die relativ großen Verstellkräfte erlauben den Anbau von Ferngebern oder Registriervorrichtungen. Die Anzeige des Haarhygrometers ist von der Temperatur nur wenig abhängig, da der thermische Ausdehnungskoeffizient von $34 \cdot 10^{-6}$ 1/°C gegenüber der Maximaldehnung von 0,015 — 0,025 zu vernachlässigen ist. Eine eingehende Analyse der Genauigkeit und Fehlerquellen bei Messungen mit Haarhygrometern gibt GRUNDMANN (*356*).

Von LOESER (*605*) wurden verschiedene *Cellulosefilme* hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für Ausdehnungshygrometer untersucht.

Für Pilotballone im meteorologischen Dienst wird als Feuchtigkeitsgeber nach einem Vorschlag DUNMORES (*228*) eine auf eine Isolierschicht aufgetragene dünne Schicht aus *Lithiumchlorid-Lösung* mit Gelatine verwendet, deren elektrischer Widerstand sich mit der relativen Feuchtigkeit ändert. Von WEXLER (*978*) wurde die Eignung von Polyvinylacetatfolien, die mit Lithiumchlorid getränkt werden, auf ihre Eignung zur Feuchtigkeitsmessung bei tiefen Temperaturen untersucht. ANDREWS (*21*) beschreibt ein Hygrometer mit einer *Lithiumfluorid-Folie*, deren Leitfähigkeit in einer Widerstandsbrücke gemessen wird.

Der von STEIGER (*892*) angegebene Feuchtigkeitsgeber besteht aus einem Spulenkörper, dessen Bifilarwicklung aus dünnem Platindraht in eine Lösung von *Lithiumchlorid-Polyvinylalkohol* in 3 Teilen Äthylalkohol getaucht wird. Dieses Element wird einige Tage getrocknet und eignet sich besonders zur Messung von hohen Relativfeuchtigkeiten zwischen 80 und 100%, in denen der elektrische Widerstand von 400 auf 1,5 kOhm absinkt.

Zur Prüfung von Hygrometern hat WEXLER (*977*) eine Apparatur mit Feuchtigkeitskreislauf und vier Kammern konstruiert, in denen bestimmte Feuchtigkeitsgehalte aufrechterhalten werden. Das Prinzip der Herstellung bekannter Relativfeuchten besteht darin, die umgewälzte Luft bei der Temperatur t_s und dem Sättigungsdruck h_s zu sättigen und sie auf eine Temperatur t_1 zu erwärmen, die dem Sättigungsdruck h_{1s} entspricht. Berücksichtigt man noch die Gesamtdrücke P_s bzw. P_{1s}, so ergibt sich in der Prüfkammer die relative

Feuchtigkeit zu

$$\varphi = \frac{h_s}{h_{1s}} \cdot \frac{P_{1s}}{P_s}.$$

Die Versuchsanordnung ist vereinfacht in Abb. 453 dargestellt und besteht aus einem Flüssigkeitsbad B, in dem konstante Temperaturen zwischen -20 und $+25\,°C$ eingehalten werden können. Der teilweise mit Wasser gefüllte Befeuchter S setzt sich nach oben in einem Metallrohr R fort, in dem durch eine Heizwicklung H die gesättigte Luft auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt getrocknet wird. Das zu untersuchende Hygrometer wird bei A in das obere

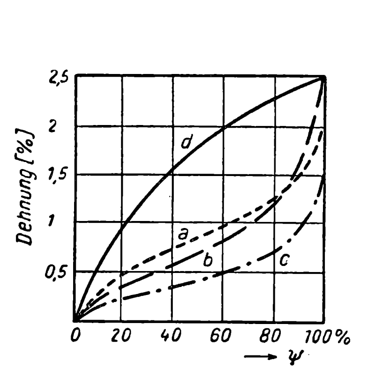


Abb. 452 Dehnung hygroskopischer Stoffe

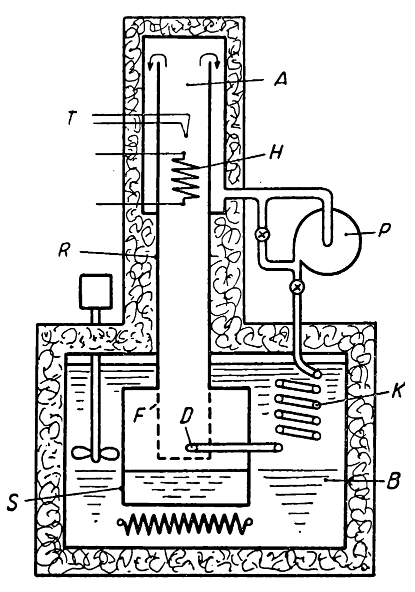


Abb. 453 Prüfkammer zur Eichung von Hygrometern

Rohrende eingesetzt, dessen Temperatur durch das Thermoelement T gemessen wird. Die feuchte Luft strömt am oberen Ende von R im isolierten Außenmantel wieder zurück, wird von einer Gaspumpe G angesaugt und erneut über eine Kühlwendel K im Flüssigkeitsbad in S eingeblasen. Um die Luft in S vollkommen zu sättigen, wird sie tangential durch eine Düse D eingeblasen, wobei eine gute Durchwirbelung mit dem Wasserdampf stattfindet. Mitgerissene Wassertröpfchen werden an einem Metallgazefilter F ausgeschieden. Die Gesamtanordnung besteht aus vier solchen Prüfkammern; durch einen Wechselschlitten kann das zu prüfende Hygrometer ohne Umbau schnell in Luft verschiedener Feuchtigkeit gebracht werden.

7.27 *Spezielle Verfahren*

Unter besonderen Bedingungen werden die modernen Methoden der Gasanalyse auf Feuchtigkeitsmessungen nach speziellen physikalischen Verfahren angewandt, unter denen die Bestimmung der *Dielektrizitätskonstanten* (DK) von

Wasserdampf hervorzuheben ist. ESSEN und FROOME (*253*) haben bei einer Frequenz von 24000 MHz die DK von Luft in Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt mit einer Genauigkeit von 10^{-8} gemessen, wobei als Meßkreis ein zylindrischer Hohlraumresonator (s. Bd. III) benutzt wurde. Von BIRNBAUM und CHATTERJEE (*77*) ist bei 9280 MHz die DK von *Wasserdampf* zwischen 32 und 103°C ebenfalls in einem Topfkreis gemessen worden. Es zeigte sich, daß sich die Größe $\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}$ bei relativen Feuchtigkeiten zwischen 10 und 100% linear mit φ ändert und zur Feuchtigkeitsmessung durchaus geeignet ist.

Von HINZPETER und MEYER (*415*) wurde festgestellt, daß die Zünd- und Brennspannung einer normalen Glimmentladung vom Feuchtigkeitsgehalt abhängt, wenn dieser zwischen 0 und 2% liegt. Beide Spannungen nehmen bei Drücken zwischen 10 und 90 Torr innerhalb des angegebenen Bereiches der Feuchtigkeit unabhängig vom Druck um etwa 60 V ab. Ein für technische Anwendungen geeigneter Apparat wird beschrieben.

Auch die selektive Ultrarotabsorption durch Wasserdampf ist zur Messung der Feuchtigkeit geeignet, wozu allerdings ein großer apparativer Aufwand notwendig ist.

7.28 *Bestimmung des Wassergehaltes in flüssigen und festen Stoffen*

Der Feuchtigkeitsgehalt fester und flüssiger Materialien wird meist durch Austreibung des Wassers aus einer gewogenen Probe durch Trocknung und Messung der Gewichtsdifferenz bestimmt. Bei *organischen* Stoffen treten Schwierigkeiten insofern auf, als ein kontinuierlicher Übergang hinsichtlich der Bindungsfestigkeit der Wassermoleküle als Haftwasser, adsorbiertes Wasser, Konstitutionswassergehalt besteht und eine vollkommene Trocknung nicht möglich ist.

Weitere Methoden benutzen die *Extraktion* des Wassers durch Lösungsmittel, z. B. Alkohol, Dioxan, deren Wassergehalt durch Messung der Dielektrizitätskonstanten anschließend bestimmt werden kann. Auch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bestimmter Stoffe in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit lassen sich anwenden (*679*). Neuerdings wurden Geräte entwickelt, die auf dem Prinzip der magnetischen Resonanzabsorption von Protonenkernen beruhen (s. Bd. IV/2) und sehr genaue Feuchtigkeitsmessungen an beliebigen festen Stoffen gestatten.

7.3 Trennung von Flüssigkeiten und Gasen (*542, 809*)

7.31 *Destillation*

Eines der ältesten Verfahren zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen stellt der Destillationsvorgang dar. Wie in Abb. 454 schematisch dargestellt ist, wird das zu trennende Gemisch in einer Blase B unter Wärmezufuhr verdampft. Der Dampf, dessen Zusammensetzung zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit steht, wird in einem Kondensator K bei konstantem Druck p verflüssigt und aufgefangen. Bezeichnet man die pro Sekunde verdampfende

Flüssigkeitsmenge mit dG_f und die entstehende Dampfmenge mit dG_d, so muß gelten

$$dG_f + dG_d = 0. \tag{7/38}$$

Bedeuten ξ_{fd} und ξ_{df} die Konzentrationen im Siede- bzw. Kondensationszustand, so gilt für den Stoff 2 die Beziehung

$$\xi_{df} \cdot dG_d + d(G_f \xi_{fd}) = 0, \tag{7/39}$$

woraus folgt

$$\frac{dG_f}{G_f} = \frac{d\xi_{fd}}{\xi_{df} - \xi_{fd}}. \tag{7/39a}$$

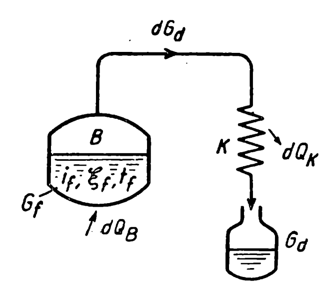



Abb. 454 Destillationsanlage

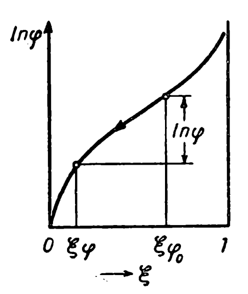


Abb. 455 Restflüssigkeit in der Blase

Besitzt die Menge G_{f0} der Flüssigkeit zu Beginn des Siedens die Zusammensetzung $\xi_{\varphi 0}$ und wird mit

$$\varphi = \frac{G_f}{G_{f0}}$$

die noch nicht verdampfte Flüssigkeit im Vergleich zur Anfangsmenge bezeichnet, so liefert die Integration von Gleichung (7/39a)

$$\ln \varphi = \ln \frac{G_f}{G_{f0}} = \int\limits_{\xi_{\varphi 0}}^{\xi_{fd}} \frac{d\xi_{fd}}{d\xi_{df} - d\xi_{fd}}. \tag{7/40}$$

Der Anteil der erzeugten Dampfmenge ergibt sich zu

$$\delta = 1 - \varphi = \frac{G_d}{G_{f0}} = \frac{G_{f0} - G_f}{G_{f0}}. \tag{7/41}$$

Für ein in allen Verhältnissen mischbares Flüssigkeitsgemisch (s. Abb. 436) ist in Abb. 455 aus Gleichung (7/40) die Restflüssigkeit in der Blase dargestellt. Bei bekanntem Verlauf von Siede- und Taulinie $(\xi_{df} - \xi_{fd})$ läßt sich dieses Diagramm durch zeichnerische Integration des Ausdrucks $\dfrac{1}{\xi_{df} - \xi_{fd}}$ konstruieren. Ist die Ausgangskonzentration $\xi_{\varphi 0}$ der Flüssigkeit bekannt, kann man für ein zu erreichendes Endkonzentrat den dabei in der Blase verbleibenden

Flüssigkeitsrest φ bzw. $\ln \varphi$ aus der Abb. 455 abgreifen. Da es nicht Aufgabe der Destillation ist, alle Flüssigkeit überzudestillieren, um ein mit der Ausgangsflüssigkeit identisches Destillat zu erhalten, wird der Vorgang nach einem bestimmten Durchsatz δ abgebrochen, wodurch man δ kg eines am Stoff 2 reicheren Destillats und $(1 - \delta)$ kg arme Restflüssigkeit (*Schlempe*) erhält. Man kann auf diese Weise die gesamte Verdampfung in mehrere *Fraktionen* unterteilen, deren Anteil am Stoff 2 laufend abnimmt (*fraktionierte Destillation*).

Für die Ermittlung des *Wärmebedarfs* bei der Destillation muß die laufende Änderung der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit berücksichtigt werden. Zur Verdampfung der Menge $d\delta$ muß die Wärmemenge

$$dQ = q_{af}\, d\delta$$

aufgewandt werden, woraus folgt

$$Q_B = \int_0^\delta q_{af}\, d\delta + Q_\varphi. \tag{7/42}$$

Die Integrationskonstante Q_φ stellt die zur Erwärmung der kalten Blasenflüssigkeit bis zum Siedepunkt erforderliche Wärmemenge dar.

7.32 *Dephlegmation*

Wie aus § 7.31 hervorgeht, kann der Stoff 2 auch nicht annähernd rein durch einfache Destillation in endlichen Mengen abgetrennt werden. Eine wesentliche Verbesserung des Destillats ist durch Einführen eines Rückflußkühlers oder *Dephlegmators* zu erzielen. Wie in Abb. 456 dargestellt ist, besteht dieser aus einem zusätzlichen Kühler R, in dem ein Teil des erzeugten Dampfes niedergeschlagen und in die Blase zurückgeleitet wird, während der Rest δ_R im Kondensator K als Destillat gewonnen wird.

Im i-ξ-Diagramm (Abb. 457) des Flüssigkeitsgemisches stellt der Punkt 1 den Ausgangszustand bei der Siedetemperatur t_φ dar, der auf der Siedelinie liegen muß. Der dabei entstehende Dampf vom Zustand 2 gibt im Rückflußkühler R die Wärmemenge $q_D = (i_2 - i_R)$ ab, wobei der Zustand R entsteht. Da R im Sättigungsgebiet liegt, zerfällt dieser in den Dampf 3 und den Rückfluß 4, wobei die Gerade 3–R–4 von der Bauart des Dephlegmators abhängt und *keine* Naßdampfisotherme darstellt. Der Punkt R teilt diese Strecke im Verhältnis der entstandenen Teilmengen, d. h., es gilt

$$\frac{d\delta_R}{d\varphi_R} = \frac{x_R}{1 - x_R}, \tag{7/43}$$

wobei $d\delta_B = d\delta_R + d\varphi_R$ sein muß. Bezieht man die Dephlegmatorwärme auf 1 kg des Dampfes 3 und bezeichnet diese mit q_R, so findet man schließlich

$$q_R = \frac{q_D}{x_R} = \frac{i_2 - i_R}{x_R} = (i_2 - i_R)\,\frac{\xi_3 - \xi_4}{\xi_3 - \xi_2}. \tag{7/44}$$

Wie aus (7/44) folgt, liefert die Verlängerung der Geraden 4–2 den Punkt 6 auf der Linie $\xi = \xi_3 =$ const und der Abschnitt 3–6 die Dephlegmatorwärme q_R. Im Diagramm der Abb. 457 ist auch die im Kondensator K abgeführte Wärme

$$q_K = i_3 - i_5 \tag{7/45}$$

eingetragen.

Soll die Destillation den fast reinen Stoff 2 abscheiden, so rückt der Punkt 2 weit nach links und ergibt eine sehr große Dephlegmatorwärme, die ein Vielfaches der Kondensatorwärme betragen kann.

Dephlegmation wird in verschiedener Bauweise bei der Trennung verflüssigter Gase (s. § 7.34) angewandt und stellt auch die erste Reinigungsstufe für die Gewinnung reinen *Heliums* (s. § 6.61) dar.

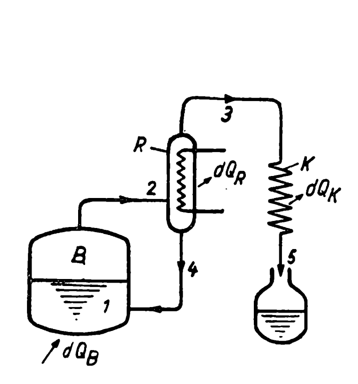


Abb. 456 Destillationsanlage mit Dephlegmator

Abb. 457 i-ξ-Diagramm für die Rückflußkühlung

7.33 *Rektifikation*

Die Dephlegmation ist eine besondere, wenn auch nicht sehr wirksame Anwendung eines allgemeinen Prinzips. Ein aufsteigender *Gasstrom* und ein *Flüssigkeitsstrom*, die miteinander *nicht* im Gleichgewicht sind, werden in entgegengesetzten Richtungen aneinander vorbeigeleitet, wobei sich der Dampf mit der tiefer siedenden Komponente und die herabrieselnde Flüssigkeit mit der anderen Komponente anreichern. Dieser Vorgang wird *Rektifikation* genannt und stellt das wirkungsvollste Verfahren zur Trennung von Gasen dar.

Der Rektifikationsapparat (s. Abb. 458) besteht aus der *Blase B*, der *Verstärkungssäule S* und dem *Kühler K*. Die Lösung strömt der Blase mit der Molkonzentration ψ_m zu und verläßt diese mit der geringen Konzentration ψ_a. Durch die Heizung H wird der Dampf ausgetrieben, der in der Säule aufsteigt und auf den einzelnen *Böden* mit der darauf befindlichen Flüssigkeit in innige Berührung kommt, da er durch diese hindurchperlt. Die Böden bestehen, wie in der Abbildung gezeigt ist, aus Kappenböden, durch deren Verbindungsrohr die Flüssigkeit langsam nach unten fließt, während der Dampf in den Kappen durch die Flüssigkeit gedrückt wird. Eine zweite, weit verbreitete Bauart benutzt *Siebböden* mit sehr vielen Bohrungen, durch die gleichzeitig der Dampf nach

oben strömt, während die Flüssigkeit nach unten hindurchrieselt. Der Dampf verläßt die Säule am oberen Ende, wird im Rücklaufkühler *R* teilweise verflüssigt, zum Teil im Kühler *K* kondensiert und verläßt mit der Konzentration ψ_e den Apparat. In den einzelnen Böden wird der von unten durchperlende Dampf zum Teil kondensiert; die dabei entstehende Kondensationswärme treibt erneut Dampf mit höherer Molkonzentration aus. Aus Tabelle 112, in der für technisch wichtige Flüssigkeiten die molekulare Verdampfungswärme zusammengestellt ist, geht hervor, daß diese für viele Gemische etwa als konstant angenommen werden kann. Unter dieser Annahme läßt sich die Zahl der Rektifizierböden sehr einfach berechnen.

Tabelle 112 Molekulare Verdampfungswärme von Flüssigkeiten

Flüssigkeit	Molek. Verdampfungswärme (kcal/kmol)
Stickstoff	1340
Sauerstoff	1630
Benzol	7370
Toluol	8000
Xylol	8200
Wasser	9710
Äthylalkohol	9550
Methylalkohol	8420

Für die sich begegnenden Dampf- und Flüssigkeitsströme gelten in jeder Höhe der Säule die Bilanzgleichungen

$$d = f + e \tag{7/46}$$

und

$$d\psi_d = f\psi_f + e\psi_e, \tag{7/47}$$

wenn d, f und e die Mole Dampf, Flüssigkeit und des Erzeugnisses angeben, die durch den Apparat einströmen bzw. diesen verlassen. Aus beiden Gleichungen ergibt sich

$$\psi_d = \frac{f}{e+f}\,\psi_f + \frac{e}{e+f}\,\psi_e. \tag{7/48}$$

Durch Division mit f und Einführen der längs der Säule konstanten Größe $v = \frac{f}{e}$, des *Rücklaufverhältnisses,* folgt aus Gleichung (7/48)

$$\psi_d = \frac{v}{v+1}\,\psi_f + \frac{\psi_e}{v+1}. \tag{7/49}$$

In Abb. 459 ist die Dampfkonzentration ψ_d über der Flüssigkeitskonzentration ψ_f aufgetragen, wenn Lösung und Dampf sich im Gleichgewicht befinden. Die sich in der Säule begegnenden Dampf- bzw. Flüssigkeitsmengen der Zusammensetzung ψ_d bzw. ψ_f stehen nicht miteinander im Gleichgewicht. Trägt man nach

Gleichung (7/49) ψ_a über ψ_f auf, so ergibt sich die Gerade AB, die auf der Ordinate die Strecke $OB = \frac{\psi_e}{1+v}$ für $\psi_f = 0$ abschneidet und die unter 45° eingezeichnete Gerade OS bei ψ_e schneidet. Man nennt diese Gerade AB die *Verstärkungsgerade*, aus der die theoretische Bodenzahl bestimmt werden kann.

Nimmt man an, daß in R keine Verstärkung stattfindet, dann besitzt der im Rücklauf und aus dem obersten Boden aufsteigende Dampf die Konzentration $\psi_{d1} = \psi_e$. Nach Abb. 459 entspricht der Dampfkonzentration ψ_{d1} im Gleichgewicht die Konzentration ψ_{f1} der Flüssigkeit, die auf den zweiten Boden herabrieselt. Entsprechend der Verstärkungsgeraden AB muß der Flüssigkeitskonzentration ψ_{f1} ein Dampf der Zusammensetzung ψ_{d2} entgegenströmen, usf., bis

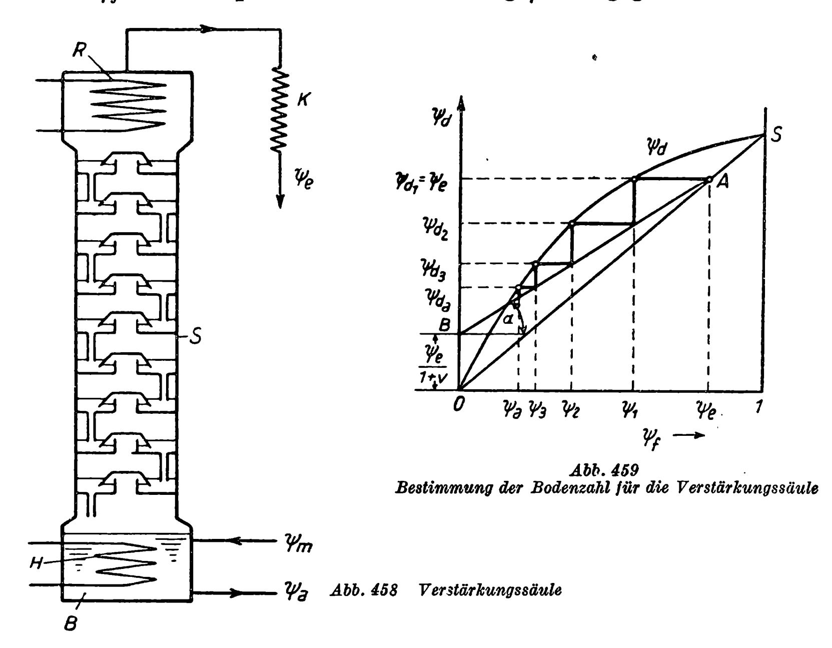


Abb. 459 Bestimmung der Bodenzahl für die Verstärkungssäule

Abb. 458 Verstärkungssäule

schließlich die Ausgangskonzentration ψ_a der zugeführten Flüssigkeit erreicht wird. Jede Senkrechte auf der Verstärkungsgeraden ist demnach als ein Boden aufzufassen; die Zahl der Böden hängt von der Neigung der Verstärkungsgeraden ab und ergibt sich aus (7/49) zu

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{v}{v+1}. \qquad (7/50)$$

Für $v = \infty$ wird $\operatorname{tg}\alpha = 1$, d.h., die Verstärkungsgerade fällt mit der Geraden OS zusammen, und der gesamte in den Rücklaufverflüssiger gelangende Dampf kondensiert. In diesem Fall ist die Zahl der Böden am geringsten, aber auch die Kondensatmenge Null. Das Mindestrücklaufverhältnis findet man aus den vor-

gegebenen Werten ψ_e, ψ_a und ψ_{da} zu

$$v_{\min} = \frac{\psi_e - \psi_{da}}{\psi_{da} - \psi_a}. \tag{7/51}$$

Die im Rücklaufverflüssiger abzuführende Wärmemenge berechnet sich aus

$$|Q_R| = e v r_m, \tag{7/52}$$

wenn r_m die molekulare Verdampfungswärme bedeutet. Mit $|Q_k| = r_m \cdot e$, der im Kühler abzuführenden Wärmemenge, ergibt sich die der Blase zugeführte Wärme zu

$$Q_B = |Q_R| + |Q_K|. \tag{7/53}$$

Ein Nachteil der gewöhnlichen Verstärkungssäule sind die bei ihrem Betrieb auftretenden Irreversibilitäten: Zufuhr der reichen *Maische m* und Vermischung mit der armen *Schlempe* des Zustandes a und große Gleichgewichtsabstände in den einzelnen Böden. Eine wesentliche Verbesserung entsteht, wenn man die Maische nicht unmittelbar der Blase zuführt, sondern einige Böden dazwischenschaltet.

Die dadurch entstehende *Abtriebssäule* (Abb. 460) gestattet, den weniger flüchtigen Stoff möglichst rein als Flüssigkeit zu gewinnen. Die Mischung m wird dem obersten Boden zugeführt und strömt wie in der Verstärkersäule nach unten, wobei der flüchtige Bestandteil allmählich ausgetrieben wird. Die Flüssigkeit verläßt die Säule unten mit der Konzentration $\psi_a < \psi_m$, während der oben abströmende Dampf d in Gleichgewichtskonzentration mit der zugeführten Maische m steht. Durch Beheizung der Blase entwickelt sich Dampf, der wie bei der Verstärkersäule in innigem Austausch mit der Flüssigkeit nach oben durch die Säule strömt. Für jeden Querschnitt der Säule gilt daher

$$f = d + a \tag{7/54}$$

$$\psi_f \cdot f = \psi_d \cdot d + \psi_a \cdot a. \tag{7/55}$$

Aus (7/54) und (7/55) folgt

$$\psi_d = \frac{f}{f-a}\,\psi_f - \frac{a}{f-a}\,\psi_a. \tag{7/56}$$

Diese Gleichung stellt im $\psi_d - \psi_f$-Diagramm (Abb. 461) wieder eine Gerade, die *Abtriebsgerade AC*, dar. Trägt man die Gerade $\psi_d = \psi_f$ unter 45° ein, so findet man A als Schnittpunkt mit der Senkrechten durch den Ordinatenwert ψ_{da}. Dividiert man (7/56) durch a und setzt das *Rücklaufverhältnis* $v' = \frac{f}{a} = \frac{m}{a}$ ein, so wird

$$\psi_d = \frac{v'}{v'-1}\,\psi_f - \frac{\psi_a}{v'-1}. \tag{7/57}$$

Die Abtriebsgerade besitzt demnach die Neigung

$$\operatorname{tg}\alpha' = \frac{v'}{v'-1} = \frac{m}{m-a}.$$

Die Bodenzahl findet man in ähnlicher Weise wie bei der Verstärkungssäule mit Hilfe der Abb. 461. Wie daraus hervorgeht, läßt sich die an Stoff 1 angereicherte Flüssigkeit grundsätzlich rein von der Blase abziehen, während der Dampf mit der Konzentration ψ_{d1} entweicht. Unter der Voraussetzung gleicher molekularer Verdampfungswärmen der beiden Komponenten und Vernachlässigung der Enthalpie der Flüssigkeiten von m und a ergibt sich der Wärmebedarf dieser Anordnung zu

$$Q_B \approx d \cdot r_m. \tag{7/58}$$

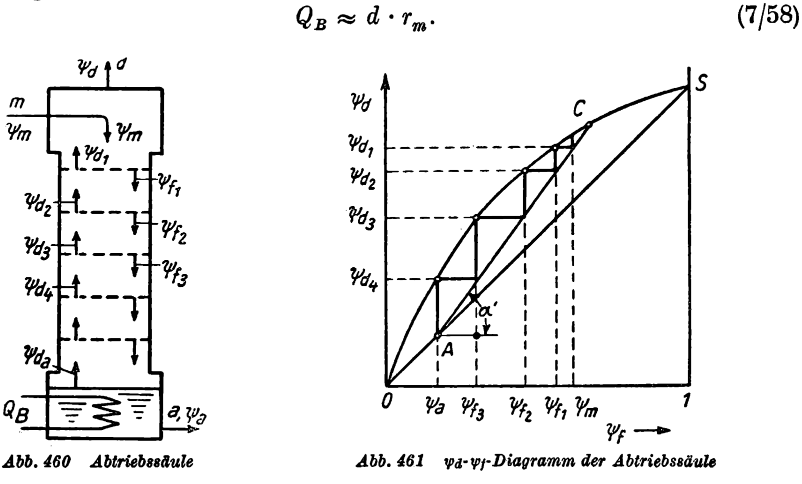


Abb. 460 Abtriebssäule

Abb. 461 ψ_d-ψ_f-Diagramm der Abtriebssäule

7.34 *Zerlegung verflüssigter Gase (336, 630, 809)*

Soll ein Flüssigkeitsgemisch bei Umgebungstemperatur mit Hilfe einer Verstärkungssäule in seine Bestandteile zerlegt werden, so kann der Blase die erforderliche Wärme Q_B künstlich, z. B. durch Dampfheizung, zugeführt und die Dephlegmatorwärme durch Kühlwasser entzogen werden. Bei der Trennung verflüssigter Gase würde diese Methode einen gewaltigen Mehraufwand an Verflüssigungsarbeit erfordern, da beide Wärmemengen bei tiefen Temperaturen erzeugt werden müssen. Aus diesem Grunde wird die Abtriebssäule thermisch isoliert und in der in Abb. 462 gezeigten Weise mit dem Verflüssigungsgegenströmer G gekoppelt. Ein solcher *Einsäulenapparat* genügt, um im Falle der Luftzerlegung reinen Sauerstoff und fast reinen Stickstoff in Gasform zu gewinnen. Zur Beheizung der Blase B wird die aus dem Gegenstromapparat kommende, noch nicht ganz verflüssigte Luft des Zustandes 2 herangezogen, die sich nach Durchströmen des „Heizrohres" H vollkommen verflüssigt (Zustand 3). Da die Siedetemperatur der Luft tiefer als die des zu beheizenden reinen Sauerstoffs in der Blase bei gleichem Druck ist, muß nach Abb. 436 der Kondensationsdruck in H mindestens so hoch gewählt werden, daß sich die

Luft verflüssigt. Der Kompressor K arbeitet daher im Gegensatz zum normalen LINDE-Verfahren (s. § 6.41) nur mit etwa 5 at. Die verflüssigte Luft wird im Regelventil V auf etwa 1 at (Zustand 4) entspannt und als „Maische" der Abtriebssäule von oben zugeführt. Gegenüber der in § 7.33 besprochenen Abtriebssäule wird dieser die „Schlempe", d.h. der reine Sauerstoff in B nicht flüssig, sondern gasförmig entzogen. Der am oberen Ende entweichende Stickstoff enthält im Konzentrationsgleichgewicht (vgl. Tabelle 99) etwa 7%, also etwa $^1/_3$ des Luftsauerstoffs, so daß der Einsäulenapparat nur $^2/_3$ des Sauerstoffs liefern kann.

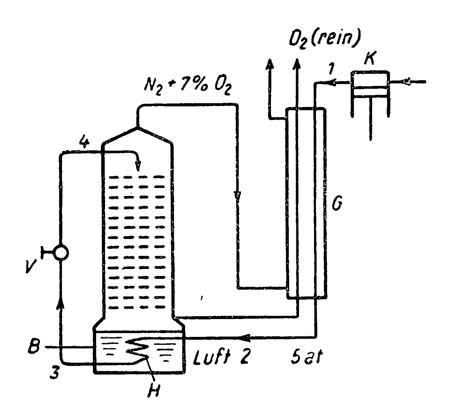


Abb. 462 Einsäulenapparat zur Herstellung reinen Sauerstoffs

Die Nachteile dieses einfachen Trennverfahrens – es kann nur reinen Sauerstoff erzeugen und nutzt den Luftsauerstoff nur zu $^2/_3$ aus – lassen sich vermeiden, wenn, wie in Abb. 463 dargestellt ist, eine Verstärkungs- mit einer Abtriebssäule gekoppelt wird. Bei dieser zuerst von CLAUDE angegebenen Methode wird die zur Beheizung der Blase benutzte, nicht verflüssigte Druckluft 1 dem Sammler A zugeführt, wo sie sich im zentralen Rohrbündel B zum Teil verflüssigt, während der Rest seine Wärme in den Außenrohren C abgibt und im Sammler D aufgefangen wird. Die im Sammler A kondensierte Flüssigkeit steht im Konzentrationsgleichgewicht mit der zuströmenden Druckluft 1 und erreicht einen Sauerstoffgehalt von etwa 42%; sie wird im Ventil V_1 auf 1 at entspannt und der Säule an geeigneter Stelle zugeführt. Das in D angesammelte Kondensat des Zustandes 5 ist wesentlich stickstoffreicher als die Luft und wird über das Ventil V_2 als Rücklauf dem Scheitel der Kolonne zugeführt. Der reine Stickstoff entweicht oben; der reine Sauerstoff wird gasförmig der Blase entnommen. Beide Gase durchströmen getrennt den Wärmeaustauscher und dienen zur Vorkühlung der Druckluft.

Das von LINDE 1910 angegebene Verfahren zur Zerlegung von Luft in die beiden Hauptbestandteile ist schematisch in Abb. 464 dargestellt. Die vom Gegenströmer kommende Hochdruckluft wird in der Heizrohrwendel H der Blase B verflüssigt und nach Drosselung im Ventil V_1 auf den Druck p_m der unteren Kolonne zugeführt. Der als Rohrbündel konstruierte Dephlegmator D

der unteren Kolonne dient zugleich als Heizkörper der Blase für die obere Säule. Zu diesem Zweck muß der Mitteldruck p_m etwas höher als der Druck p in der oberen Kolonne sein, da der in der oberen Blase verdampfende Sauerstoff eine etwas höhere Temperatur als der in D dephlegmierende Stickstoff besitzen muß. Ein Teil des in D kondensierenden fast reinen Stickstoffs fließt als Rücklauf in die untere Kolonne zurück, der Rest wird in einem Sammler aufgefangen und nach Entspannung im Ventil V_3 der oberen Säule als Rücklauf

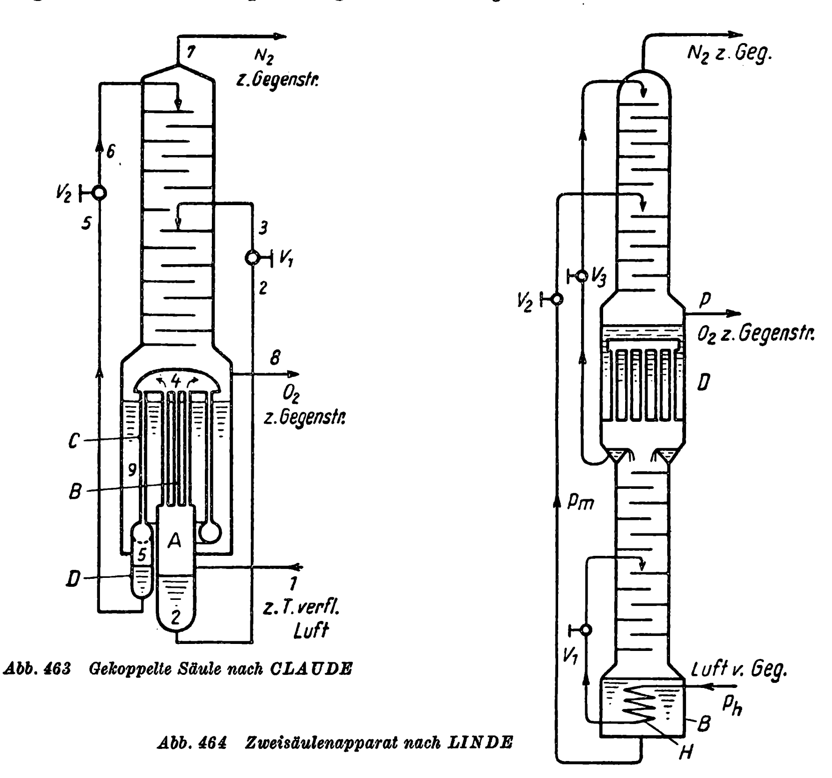


Abb. 463 Gekoppelte Säule nach CLAUDE

Abb. 464 Zweisäulenapparat nach LINDE

zugegeben. Als „Maische" wird der oberen Säule das Gemisch aus der unteren Blase zugeführt, nachdem es im Ventil V_2 auf den Druck p entspannt wurde. Der Sauerstoff und Stickstoff von beliebiger Reinheit werden gasförmig der oberen Kolonne entnommen.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen, in der Verfahrenstechnik benutzten Rektifizierverfahren haben neuerdings KÖHLER und VAN DER STER (*558*) eine Trennsäule zur Gewinnung von flüssigem *Stickstoff* gebaut, die von einer Gaskältemaschine (s. § 6.49) betrieben wird. Die in Abb. 465 dargestellte Anlage besteht aus der Rektifikationssäule S, der atmosphärische Luft an geeigneter Stelle 1 zugeführt und im Gegenstrom zur Waschflüssigkeit an Stickstoff angereichert wird. Der bei 2 entweichende Stickstoff wird durch den Kondensator der Gaskältemaschine G geleitet, dort verflüssigt und fließt dann im Rohr

R_1 nach unten. Ein Teil des Stickstoffes wird durch eine Dampfblasenpumpe im Rohr R_2 bei 3 wieder der Säule zugeführt, während der Rest durch das Rohr R_3 nach oben gefördert wird und bei 4 den Apparat als gewonnenes Produkt verläßt. Der anfallende Sauerstoff, der etwas Stickstoff enthält, verläßt den Sumpf O mit geringem Überdruck bei 5 und durchläuft einen Gegenströmer, in dem die ankommende Luft vorgekühlt wird. Zur Förderung des Waschstickstoffs und des gewonnenen flüssigen Stickstoffs dienen die beiden Dampfblasenpumpen in den Rohren R_2 und R_3, die zur Blasenerzeugung erforderlichen Wärmemengen werden durch kupferne Wärmebrücken W_1 und W_2 den Rohren Z_1 und Z_2 entnommen, durch die sauerstoffreicher Dampf zum Regulierventil V strömt.

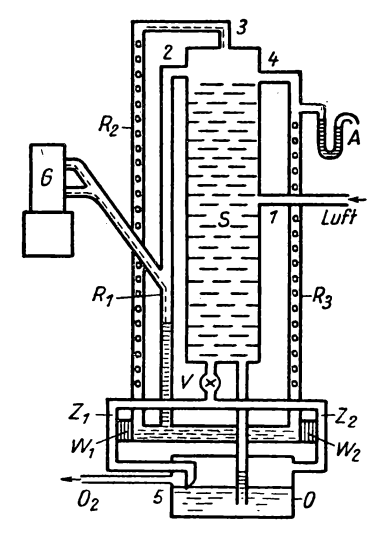


Abb. 465 Rektifikationssäule nach KOEHLER und VAN DER STER

Taucht die Mündung von Z_1 in die Sumpfflüssigkeit ein, hört der Sauerstoffstrom und damit die Pumpwirkung in R_2 auf. Bei Mangel an Waschstickstoff sinkt in O der Flüssigkeitsspiegel und gibt die Öffnung von Z_1 wieder frei. Das Ventil V wird so eingestellt, daß in O ein bestimmter Überdruck aufrechterhalten wird und Sauerstoff bei 5 abströmt. In der Rektifikationssäule entsteht am Ablaß A ein kleiner Unterdruck, der das Eindringen von Luft verhindert. Mit der kleinen Gaskältemaschine, die stündlich 6 l flüssige Luft erzeugt, können 5,5 l/h flüssigen Stickstoffs hergestellt werden, wozu eine Antriebsleistung von 6 kW erforderlich ist.

Zur Rektifikation und Reinigung kleiner Mengen von *Krypton* ist von VAN DIJK (*210*) eine kleine Anlage angegeben worden.

Von CLUSIUS und STARKE (*156*) wurden Rektifikationsversuche mit H_2-DH-D_2-Gemischen in einer Modellsäule mit gläserner Wendel, die etwa fünf theoretischen Böden entspricht, unternommen. Es gelang ohne weiteres, Wasserstoff mit dem Molgewicht 2,027 (theoretisch 2,016), HD mit dem Molgewicht 3,030 (3,023) und Deuterium mit dem Molgewicht 3,998 (4,029) abzu-

scheiden. Nach einer überschlägigen Berechnung benötigt der Tieftemperaturprozeß etwa nur den 25. Teil des zur elektrolytischen Erzeugung von Deuterium erforderlichen Arbeitsaufwandes.

7.35 *Gaszerlegung durch Ausfrieren einer Komponente*

Sind die Siede- bzw. Sublimationstemperaturen der Komponenten eines Gemisches stark voneinander verschieden, so kann der höher siedende Bestandteil durch Ausfrieren in reiner Form gewonnen werden. Eine praktisch wichtige Anwendung dieses Verfahrens, die Gewinnung von reinem *Helium* oder reinem Neon aus einem Neon-Helium-Gemisch, wurde bereits in § 6.61 besprochen (*632, 639*).

7.36 *Gastrennung durch Diffusion (954)*

Die von G. Hertz (*402*) vorgeschlagene, zur Trennung von *Isotopen* praktisch in großem Umfang angewandte Methode läßt sich grundsätzlich auch für technische Gasgemische benutzen. Da sich die thermischen Geschwindigkeiten der beiden Molekelarten umgekehrt wie die Wurzeln ihrer Molekulargewichte m_1 und m_2 verhalten, wird das leichtere Gas schneller durch eine poröse Trennwand diffundieren.

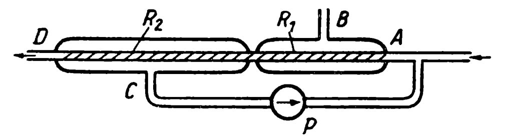


Abb. 466 Diffusionstrennrohr

In der einfachsten Form (Abb. 466) besteht ein Trennglied aus einem porösen Rohr R_1, in das bei A das zu trennende Gemisch eintritt. Die schneller hindurchdiffundierende leichte Komponente wird bei B abgenommen; der Rest

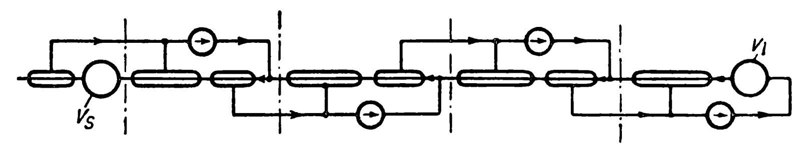


Abb. 467 Kaskade mit Diffusionszellen

strömt weiter durch ein längeres Rohr R_2, von dessen Außenmantel bei C durch eine Pumpe P die leichtere Komponente wieder nach A zurückgepumpt wird, um eine Verstärkung des Trenneffektes zu erzielen. Das Gemisch mit dem höheren mittleren Molekulargewicht tritt bei D in das nachfolgende Trennrohr ein. Durch Hintereinanderschalten vieler solcher Trennglieder, wie das in einem Beispiel in Abb. 467 für eine dreifache Kaskade gezeigt ist, läßt sich eine vollkommene Trennung in die Komponenten erzielen, wobei allerdings die abziehbare Gasmenge aus den Vorratsbehältern V_s und V_l (schwere und leichte Kom-

ponente) sehr klein ist. Bezeichnet man die Länge der Trennrohrabschnitte R_1 und R_2 mit l_1 bzw. l_2 und führt nach HERTZ den Faktor

$$f = \frac{1}{2 + \frac{l_1}{l_2}}$$

ein, so ergibt sich der *Trennfaktor* eines einzelnen Gliedes zu

$$q = \frac{f^\mu}{1 - (1 - f)^\mu}, \tag{7/59}$$

worin

$$\mu = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \; (m_1 < m_2).$$

Der gesamte Trennfaktor einer z-gliedrigen Kaskade ergibt sich dann zu

$$Q = \left[\frac{f^\mu}{1 - (1 - f)^\mu}\right]^z. \tag{7/60}$$

Rechnet man in Molanteilen (s. Gleichung 7/2), so ergibt sich der zu einer bestimmten Anreicherung erforderliche Trennfaktor aus

$$Q = \frac{\psi'(1 - \psi)}{\psi(1 - \psi')}, \tag{7/61}$$

wenn ψ bzw. ψ' den Molenbruch der Komponente 1 vor und nach der Trennung angibt.

7.37 *Thermodiffusion (280, 954)*

Größere Bedeutung für die Trennung technischer Gase hat das *Trennrohr* erlangt, das auf der Anwendung der *Thermodiffusion* basiert. Diese bereits von ENSKOG 1911 vorausgesagte Erscheinung beruht im Gegensatz zur gewöhnlichen Diffusion auf einem Trenneffekt, der sich in Anwesenheit eines Temperaturgradienten einstellt. Werden zwei gegenüberliegende Begrenzungswände eines Raumes auf den Temperaturen T_1 und T_2 gehalten, so bildet sich infolge Thermodiffusion eine Konzentrationsänderung

$$\Delta c = \varkappa \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (T_2 > T_1) \tag{7/62}$$

aus, wobei sich die schwere Komponente an der kälteren Wand anreichert. Die Größe $\varkappa$ stellt den *Thermodiffusionskoeffizienten* dar.

Eine wesentliche Verstärkung der Trennwirkung, die erst eine Anwendung des Verfahrens zur Isotopentrennung erlaubte, wurde durch CLUSIUS und DICKEL (*150*) dadurch eingeführt, daß neben der Thermodiffusion die natürliche *Konvektion* ausgenutzt wurde. Betrachtet man einen rechteckigen Behäl-

ter (Abb. 468), dessen senkrechte Wände die Temperatur T_1 und T_2 besitzen, so wird für $T_2 > T_1$ der Gasstrom infolge des Dichteunterschiedes an der Wand 2 nach oben fließen. Die senkrecht zum Konvektionsstrom gerichtete Thermodiffusion bewirkt eine Anreicherung der schweren Komponente an der kälteren Wand und verstärkt somit die Konvektion. Die Stärke des Thermodiffusionsstromes oder die Stoffmenge, die in der Zeiteinheit durch eine senkrecht zur Z-Achse gelegte Fläche transportiert wird, setzt sich aus dem Thermodiffusionsanteil $\varrho D \varkappa \frac{\partial \ln T}{\partial x}$ und dem entgegengesetzt gerichteten Diffusionsanteil $-\varrho D \frac{\partial c}{\partial x}$ zusammen, wenn D den Diffusionskoeffizienten und ϱ die Gasdichte bedeuten. Die gesamte Stromstärke ergibt sich daraus zu

Abb. 468 Thermodiffusion

$$J = \varrho D \left(\varkappa \frac{\partial \ln T}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial x} \right). \qquad (7/63)$$

In dem sich einstellenden Gleichgewichtszustand zwischen Thermodiffusion und Diffusion muß der gesamte Materialstrom Null sein, d.h.

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \varkappa \frac{\partial \ln T}{\partial x}; \qquad (7/63\,a)$$

der Strom der verschiedenen Komponenten ist jedoch *von Null verschieden* und führt zur Bildung eines Konzentrationsgefälles. Die leichte Komponente wird sich am oberen, die schwere Komponente am unteren Ende ansammeln.

Die praktische Ausführung ist in Abb. 469 an Hand des von ALMQUIST, ALLEN und SANDERS (*13*) konstruierten Trennrohres dargestellt, mit dem *Tritium* in Tritium-Wasserstoff-Gemischen angereichert wurde. Das Trennrohr besitzt eine konzentrische Anordnung, bei der die heiße „Wand" von einem elektrisch beheizten Wolframdraht D von 0,5 mm Stärke und die kalte Wand von einem wassergekühlten Rohr R aus rostfreiem Stahl von 2,8 cm Innendurchmesser gebildet werden. Ein Kühlmantel K umgibt die Trennsäule, deren Gesamtlänge 3,5 m beträgt. Am Säulenkopf ist der Heizdraht in eine isoliert und vakuumdicht befestigte Elektrode E_1 hart eingelötet, das untere Ende E_2, das ebenfalls abgedichtet ist, wird mit einem Gewicht G beschwert, um Längenänderungen beim Erhitzen ausgleichen zu können. Das anzureichernde Gasgemisch wird über ein Druckregelventil etwa in der Mitte der Säule bei M zugeführt; die beiden

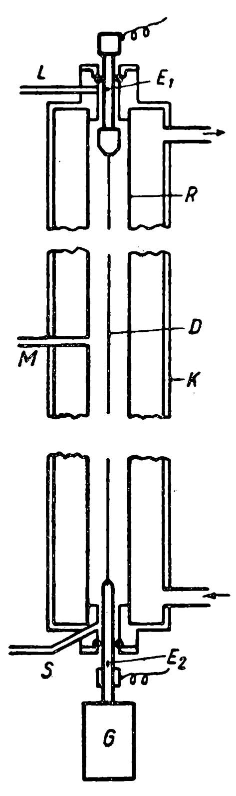


Abb. 469 Metalltrennrohr

Komponenten werden am oberen und unteren Ende bei L und S entnommen. Vor dem Füllen muß das Trennrohr sorgfältig evakuiert und im beheizten Zustand entgast werden. Die Temperatur des Drahtes beträgt bei einer zugeführten Leistung von 1850 W etwa 750°C.

Von McINTEER und SCHENSTED (*621*) wird ein Demonstrations-Trennrohr beschrieben, das aus einem Außenrohr aus Pyrexglas von 8 mm Durchmesser und 127 cm Länge und einem Platindraht von 0,1 mm Durchmesser besteht. SCHUETTE, ZUCKER und WATSON (*838*) konstruierten eine Trennsäule zur Anreicherung von Helium 3, die aus drei Trennrohren verschiedener Durchmesserverhältnisse bestand und einen Trennfaktor von $3{,}3 \cdot 10^3$ aufwies. Von BECKER (*47*) wurden Trennrohre unter hohem Druck und einem radialen elektrischen Feld theoretisch behandelt und praktische Vergleiche zur normalen Bauweise angestellt, wobei sich bei erhöhtem Druck der Trennfaktor einem Maximalwert näherte.

Die Theorie des Trennrohres nach CLUSIUS und DICKEL wurde von FURRY und JONES (*291*) entwickelt und mit den experimentellen Ergebnissen in (*480*) verglichen. Es zeigte sich, daß für MAXWELLsche Moleküle, deren Abstoßungskräfte mit der 5. Potenz des Abstandes abnehmen, der Thermodiffusionskoeffizient verschwindet und lediglich die Abweichungen vom klassischen Gas den Thermodiffusionseffekt erklären können.

Für die Berechnung der günstigsten Abmessungen eines Trennrohres sind neben dem gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten die Gasdichte, Viskosität und der Thermodiffusionskoeffizient von ausschlaggebender Bedeutung. Der thermodynamische Wirkungsgrad des Trennrohres wurde eingehend von DICKEL (*208*) diskutiert; er liegt zwischen 10^{-7} und 10^{-11} und hängt naturgemäß von der Art des zu trennenden Gemisches ab.

Experimentelle Untersuchungen über den Thermodiffusionskoeffizienten von Ne–H_2, Ne–D_2, Ne–He und H_2–He-Mischungen wurden von DE TROYER, VAN ITTERBEEK und VAN DEN BERG (*936*) und DE TROYER, VAN ITTERBEEK und RIETVELD (*937*) bei Temperaturen zwischen 30° und 12°K ausgeführt. Es ergaben sich für Ne–He Werte von $\varkappa = 0{,}0195$, für Ne–H_2 0,0170 und für Ne–D_2 0,0135.

7.38 *Gaszentrifuge*

Die Trennung von Gas- und Isotopengemischen mit Hilfe der Zentrifugierung (s. Bd. I/1, § 8.3) ist prinzipiell möglich und auch praktisch bereits angewandt worden. Um einen merklichen Trenneffekt zu erhalten, müssen sehr hohe Umfangsgeschwindigkeiten bis zu 600 m/s angewandt werden. Wie leicht nachzuweisen ist, verschiebt sich die Konzentration $\frac{n_L}{n_S}$ von leichten zu schweren Molekülen in bezug auf das Verhältnis $\left(\frac{n_L}{n_S}\right)_0$ auf der Zentrifugenachse entsprechend der Beziehung

$$\frac{n_L}{n_S} = \left(\frac{n_L}{n_S}\right)_0 e^{\frac{(m_L - m_S)\,\omega^2 r^2}{2RT}}, \tag{7/64}$$

wenn ω die Winkelgeschwindigkeit und m_L bzw. m_S das Molekulargewicht der leichten bzw. schweren Komponente ist. Der *Trennfaktor* der Ultrazentrifuge, deren maximaler Radius r_0 beträgt, ergibt sich somit zu

$$q = \frac{\left(\frac{n_S}{n_L}\right)_0}{\frac{n_S}{n_L}} = e^{\frac{(m_S - m_L)\,\omega^2 r^2}{2RT}}. \tag{7/65}$$

Im Vergleich zu anderen Trennverfahren, deren Wirksamkeit vom Verhältnis der Molekulargewichte abhängt, tritt in Gleichung (7/65) die Differenz $m_S - m_L$ auf und ermöglicht in erster Näherung eine Isotopentrennung ohne Einbuße an q, wenn das zu trennende Isotopengemisch in einer chemischen Verbindung vorliegt. Von Bedeutung ist ferner der Umstand, daß durch Erniedrigung der Temperatur der Trennfaktor beachtlich erhöht werden kann. Wie bei den anderen Trennverfahren, die in den §§ 7.35 und 7.36 beschrieben wurden, ist bei einem kontinuierlichen Betrieb auch im Falle der Ultrazentrifuge die Durchsatzmenge äußerst gering.

Über weitere Berechnungen und experimentelle Untersuchungen siehe Hausen (*382*), Beyerle, Groth, Harteck und Jensen (*69*) und Groth und Harteck (*348*).

7.4 Gasanalyse (*43*)

Zur Messung der Volumenzusammensetzung von Gasgemischen werden chemische und physikalische Methoden verwandt; die letzteren besitzen besonders für technische Anwendungen den Vorteil, daß sie sich zur selbsttätigen Überwachung, Registrierung und Regelung eignen. Es soll hier nur auf einige grundsätzliche Methoden eingegangen werden, wobei besonders die Analyse von Edelgasgemischen berücksichtigt wird.

7.41 *Physikalische Meßverfahren*

Die physikalischen Meßmethoden der Gasanalyse beruhen auf der Messung bekannter Eigenschaften des Gemisches in Abhängigkeit von der Konzentration. In vielen Fällen setzt sich die gesuchte Größe additiv aus den Einzelgrößen der Komponenten zusammen, andernfalls muß durch Eichmessungen der funktionelle Zusammenhang mit der Konzentration ermittelt werden.

Zu den erstgenannten Verfahren gehört die Messung der *Gasdichte*, die linear mit dem Volumenverhältnis des Gemisches zusammenhängt. Hierzu eignen sich die meisten der in Band I/1, § 6.4 besprochenen Verfahren.

Auch die Messung der *Schallgeschwindigkeit* in Gasgemischen eignet sich für empfindliche Analysen, sofern es sich um Zweistoffgemische handelt. Die hierfür benutzten Meßverfahren sind in Band I/2, § 6.1 behandelt. Um geringe Beimengungen von *Wasserstoff* in Luft festzustellen, kann man zwei offene Pfeifen gleicher Länge vom Versuchs- bzw. Vergleichsgas (Luft) anblasen und die entstehende Schwebungsfrequenz mit einem Frequenzmesser bestimmen. Für ge-

naue Messungen mit relativ kleinen Gasmengen eignen sich besonders *Ultraschallinterferometer* (s. Bd. I/2, § 6.14).

Vielfach läßt sich die Zusammensetzung von Gemischen aus *Viskositäts*-Messungen bestimmen, für die sich besonders Differentialverfahren eignen. Durch zwei Meßkapillare gleicher Abmessungen werden die gleichen Mengen des Versuchs- und Vergleichsgases geschickt und der Unterschied im Druckverlust als Meßgröße verwendet. Näheres siehe Band I/1, § 13.26.

Sehr verbreitet sind Messungen der *Wärmeleitfähigkeit* als Funktion der Zusammensetzung von Gasgemischen. BOCK (*87*) hat sowohl die Wärmeleitung als auch die Viskosität von Gasgemischen mittels Modellvorstellungen behandelt und die Abweichungen von der Additivität dieser Eigenschaften begründen

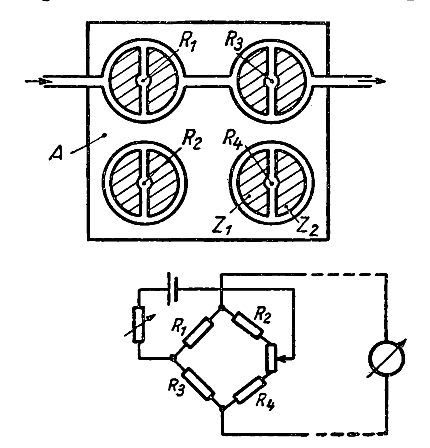


Abb. 470 Gasanalyse durch Messung der thermischen Leitfähigkeit

können. Zur Messung der thermischen Leitfähigkeit wird vorzugsweise die in § 5.371 besprochene Heizdrahtmethode angewandt, wobei die in Abb. 470 gezeigte Apparatur benutzt wird. Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen, werden vier zylindrische Meßgefäße benutzt, deren Heizdrähte R_1 bis R_4 zu einer Widerstandsbrücke vereinigt sind, wodurch der Meßeffekt verdoppelt und Schwankungen von Stromquelle und Gasdurchsatz eliminiert werden. Die Meßzellen befinden sich in Bohrungen eines Kupferblocks A und werden in der gezeigten Weise senkrecht zur Drahtachse durchströmt. Durch in die Bohrungen eingesetzte geschlitzte Kupferzylinder Z_1 und Z_2 mit kleinem Innendurchmesser wird einerseits erzwungene Konvektion vermieden, zum anderen eine geringe Anströmgeschwindigkeit des Heizdrahtes gewährleistet. Diese Methode ist sehr empfindlich, eignet sich zur Fernmessung und Registrierung und wird in technischen Anlagen als „Rauchgasprüfer“ eingesetzt (*613*).

In abgeänderter Form haben STEWART und SQUIRES (*893*) dieses Verfahren zur thermischen Analyse von *Ortho- und Parawasserstoffgemischen* benutzt, wobei eine Genauigkeit von 0,2% erreicht wurde.

Von den optischen Methoden kommen für die Gasanalyse vor allem die Messung des *Brechungsindex* mit Hilfe des Gasinterferometers (s. Bd. IV/1) und

spektroskopische Verfahren in Betracht, von denen die letztere auch die Identifizierung der einzelnen Komponenten erlaubt. Neuerdings wird auch die quantitative *Massenspektroskopie* zum Nachweis geringer Gasspuren herangezogen.

Grundsätzlich ist auch die Anwendung *paramagnetischer Kernresonanzen* bei bestimmten verdichteten Gasen denkbar, die auf der selektiven Absorption in einem magnetischen Hochfrequenzfeld beruht (s. Bd. IV/2). Zum Nachweis spezieller Gasanteile bietet auch die *Infrarotspektroskopie* sehr empfindliche Verfahren.

7.42 *Bestimmung des Edelgasgehaltes durch chemische Abtrennung der Nichtedelgase (489)*

Von großer Bedeutung für die Gewinnung reiner Edelgase sind die chemischen und physikalischen Trennverfahren, durch die Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffe entfernt werden können. Zur

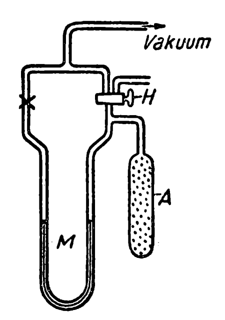


Abb. 471 Entfernung von Stickstoff durch Calcium

Entfernung von *Stickstoff* wird häufig Calcium verwendet, das mit Stickstoff bei hoher Temperatur Nitride bildet und dabei diesen vollständig und schnell aufnimmt. Die dabei benutzte Versuchsanordnung (Abb. 471) besteht aus dem Gefäß *A* aus Quarzglas, das mit metallischem Calcium gefüllt und dann beheizt wird. Die Volumenabnahme wird mit Hilfe des Quecksilbermanometers *M* gemessen. Das zu untersuchende Gas wird über den Dreiwegehahn *H* eingeleitet, nachdem vorher die ganze Anlage evakuiert wurde. Vor dem Erhitzen auf 440 bis 500°C muß das Calcium im Vakuum entgast werden. Gemische mit geringem Edelgasgehalt werden in einem größeren Behälter nach derselben Methode verarbeitet.

Nach Severyn, Wilkinson und Chumb (*848*) läßt sich auch *Lithium* zur Absorption von Stickstoff und Sauerstoff verwenden. Zu diesem Zweck wird ein kugelförmiger Glaskolben von etwa 400 cm^3 Inhalt mit einem elektrisch beheizbaren Schiffchen aus Eisen benutzt, das durch drei Hähne mit der Vakuumpumpe, einem Quecksilbermanometer und dem Gasvorratsgefäß verbunden werden kann. Nach sorgfältigem Evakuieren wird das zu untersuchende Gas eingeleitet und der Druck bestimmt. Darauf wird das Lithium zum Schmelzen gebracht, wobei es nach kurzer Zeit Stickstoff und Sauerstoff absorbiert hat.

Nach Abschalten des Heizstromes und Abkühlen der Apparatur wird die Druckmessung wiederholt und aus der Druckabnahme der Edelgasgehalt ermittelt.

Nichtedelgasspuren in Edelgasen. Sauerstoffspuren werden nach KAHLE (*489*) sehr schnell dadurch bestimmt, daß der bei der Oxydation von frischem Phosphor erzeugte Nebel eine mit der Sauerstoffkonzentration steigende Dichte aufweist. Nach HEYNE und OLDENBURG lassen sich Sauerstoffkonzentrationen bis zu $2 \cdot 10^{-4}$ Vol.% durch Anlauffarben auf rotglühenden Wolframfäden feststellen. Ein Gehalt an *Stickstoff* unter 0,01% kann dadurch nachgewiesen werden, daß man ihn durch elektrische Funken in Stickoxyd umsetzt und dieses durch Absorption in Lauge bestimmt.

Kleinste Mengen an Kohlendioxyd werden durch Gel bei tiefen Temperaturen adsorbiert, ohne daß eine Kondensation des Gases eintritt.

7.43 *Bestimmung des Edelgasgehaltes durch physikalische Abtrennung der Nichtedelgase*

Die Auswahl geeigneter Verfahren zur Isolierung der Edelgase hängt von deren physikalischen Eigenschaften weitgehend ab; im allgemeinen werden Kondensations- und Rektifikationsmethoden, seltener Trennverfahren mittels Diffusion oder Thermodiffusion angewandt.

Sollen die Gemische durch fraktionierte Destillation (s. § 7.31) getrennt werden, so wird man die Trennungstemperatur möglichst tief wählen, um das Verhältnis der Dampfdrücke der zu trennenden Komponenten zu vergrößern. Der höher siedende Bestandteil soll bei der Destillationstemperatur einen verschwindend kleinen Dampfdruck besitzen, damit die Verluste beim Absaugen gering sind.

Das *Rektifikationsverfahren* (§ 7.33) bietet die Möglichkeit, den Gehalt an kleinen Edelgasmengen im Verhältnis $1 : 10^6$ anzureichern und aus der Mengenbilanz die Rohgaszusammensetzung zu ermitteln. Verunreinigungen, die schwerer als die Edelgase sieden, sammeln sich im Sumpf der Säule an und können mit größerer Genauigkeit als im Ausgangsprodukt nachgewiesen werden.

Besondere Bedeutung kommt den *Adsorptionsverfahren* zu, durch welche die Edelgase aus dem Gemisch mit Nichtedelgasen abgetrennt werden können. Im allgemeinen laufen Adsorbierbarkeit und Kondensierbarkeit parallel, in zweiter Linie wird erstere durch Molekulargewicht und chemische Konstitution beeinflußt. Die Adsorption erfolgt im gesamten Temperaturbereich und hängt von der *Vorbeladung* der adsorbierenden Oberfläche ab. Ist das Adsorbens mit einem bestimmten Gas bereits abgesättigt, erfolgt eine weitere Beladung nur nach Drucksteigerung oder Temperaturerniedrigung (s. a. § 6.66).

7.44 *Bestimmungsverfahren für Helium*

Häufige Verunreinigungen des *Heliums* sind vor allem Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenwasserstoffe; seltener kommt Wasserstoff vor. KARLIK (*505*) konnte im Heliumspektrum bei Kurzwellenanregung in einer dünnen Quarzkapillaren bei einem Gesamtdruck von 0,5 Torr noch $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ Vol.% Neon, $2 \cdot 10^{-4}$ Vol.% Argon, $2 \cdot 10^{-5}$ Vol.% Krypton und $3 \cdot 10^{-5}$ Vol.% Xenon nachweisen.

Stickstoff läßt sich nach KAHLE in Helium oder Helium-Neon-Gemischen mit Hilfe des Adsorptionsverfahrens nachweisen. Eine bekannte Menge des Edelgases (etwa 2 l) wird durch ein Gefäß mit etwa 2 g Aktivkohle geleitet, das mit siedendem Stickstoff gekühlt wird. Nach Beendigung des Adsorptionsvorganges wird das restliche Helium abgepumpt, das Kohlegefäß erwärmt und der Stickstoff desorbiert. Durch Messung des Druckes kann der Stickstoffgehalt ermittelt werden. Spektralanalytisch kann Stickstoff in Mengen von mehr als 0,01 % bei Drücken von etwa 3 Torr nachgewiesen werden.

Die Analyse von *Helium-Neon-Gemischen* läßt sich mit kleinsten Gasmengen nach PANETH und URRY (*715*) mit Hilfe von Wärmeleitungsmessungen ausführen. Die Versuchsanordnung besteht aus einer Meßbrücke, die neben der

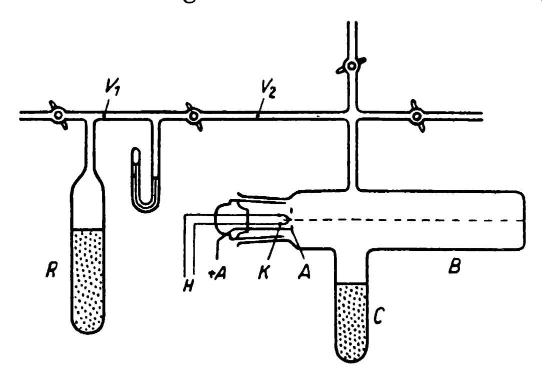


Abb. 472 Heliumbestimmung nach VON ANGERER und FUNK (26)

Meßzelle im benachbarten Brückenzweig eine Kompensationszelle enthält. Durch Zuführen eines Gemisches bekannter Zusammensetzung und Interpolation der Brückenanzeige können bei einem Druck zwischen 10^{-6} und 10^{-5} Torr Genauigkeiten von 2 % erreicht werden.

Der Heliumgehalt in *Erdgasen* läßt sich nach VON ANGERER und FUNK (*26*) mit Hilfe der in Abb. 472 dargestellten Apparatur genau bestimmen. Diese besteht aus dem mit Aktivkohle gefüllten Rohr *R* und dem Entladungsrohr *B*, an das unten ebenfalls ein Gefäß *C* mit Aktivkohle angeschmolzen ist. Zum Nachweis von Helium ist *B* mit einer Glühkathode *K* und der Anode *A* ausgerüstet, deren Spannung gegen *K* maximal 200 V beträgt. Durch Stoßionisation wird in *B* die grüne Heliumlinie 5016 Å (Anregungsspannung 23 V) angeregt, die im Gegensatz zum gewöhnlichen Spektralrohr auch noch bei Drükken von 0,005 Torr gut sichtbar ist. Nachdem die Apparatur ausgepumpt ist, wird in den Raum V_1 das Gas eingeführt und nach Druckmessung und Kühlung des Kohlerohres *R* adsorbiert. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wird das McLEOD-Manometer angeschlossen und der Restdruck in V_2 und V_1 gemessen. Sind alle Beimengungen abgeschieden, so erniedrigt sich bei Abkühlung des zweiten Adsorptionsgefäßes *C* der Druck nicht merklich. Bei Anodenspannungen zwischen 120 und 200 V wird mit Hilfe eines lichtstarken Spektrographen die Heliumlinie in Richtung der Rohrachse beobachtet; erst unterhalb von 20 V Anregungsspannung erscheinen die Linien der anderen Gase.

Zur kontinuierlichen Heliumbestimmung des Heliumgehaltes in Erdgasen wurde von SMITH die Methode der Wärmeleitfähigkeitsmessung angewandt. Das Ausgangsgas, das hauptsächlich Methan und Äthan enthält, wird zunächst an einem erhitzten Kobaltoxydkatalysator mit überschüssigem Sauerstoff oxydiert; hierauf werden die Verbrennungsprodukte durch Adsorption entfernt. Das Restgas, das neben Helium noch überschüssigen Sauerstoff sowie Stickstoff des Rohgases enthält, wird nun durch die Meßanordnung geschickt, in der die Wärmeleitfähigkeit registriert wird. Da sich die Wärmeleitfähigkeiten von Helium einerseits und Sauerstoff und Stickstoff andrerseits erheblich unterscheiden (s. Tabelle 88) ist eine genaue Bestimmung des Heliums möglich, wenn sich die Zusammensetzung des Rohgases nicht ändert.

7.5 Diffusion

7.51 *Allgemeines, FICKsche Gesetze*

Unter *Diffusion* versteht man die Gleichgewichtseinstellung eines Mehrstoffsystems unter der Wirkung der thermischen Bewegung, z. B. bei der spontanen Vermischung zweier Flüssigkeiten oder Gase; auch bei Phasenumwandlungen in festen Stoffen sind Diffusionsvorgänge im Spiele. Wie leicht zu verstehen ist, hängt die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses von der *Dichte* der beiden Partner ab; in Gasen ist dieser nach wenigen Minuten abgeschlossen, in festen Stoffen, z. B. Metallen, dauert dieser u. U. viele Tage.

Betrachtet man einen materiellen Zylinder vom Querschnitt q, dessen Achse in der X-Richtung verläuft (Abb. 473), und nimmt an, daß in der Ebene x die Konzentration c, in einer benachbarten Ebene $x + dx$ die Konzentration $c-dc$ aufrechterhalten werde, dann besteht zwischen beiden Ebenen das Konzentrationsgefälle $-\frac{dc}{dx}$. Nach dem 1. FICKschen Gesetz (1855) beträgt die Substanzmenge dn (Molzahl), die in der Zeit dt durch den Querschnitt q in Richtung der x-Achse hindurchwandert

$$dn = -Dq\frac{dc}{dx}\,dt, \tag{7/66}$$

wobei die Größe D als *Diffusionskonstante* bezeichnet wird.

Im Gegensatz zum stationären Diffusionsproblem der Gleichung (7/66) wird durch das 2. FICKsche Gesetz der zeitliche Ablauf des Diffusionsvorganges beschrieben. Nimmt man an, daß zum Zeitpunkt $t = 0$ die Begrenzungsebene $x = 0$ des in Abb. 473 gezeichneten Zylinders, der aus einem reinen Lösungsmittel bestehen soll, mit einer löslichen Substanz in innige Berührung gebracht wird, so wird die Konzentration c sowohl eine Funktion des Ortes als auch der Zeit. Es ergibt sich in diesem Fall die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t. \tag{7/67}$$

Setzt man in die Beziehung folgende Grenzbedingungen ein

1. für $t = 0$, $c = 0$ (für alle x mit Ausnahme von $x = 0$),
2. für $x = 0$, $c = c_s = \text{const}$,

so ergibt sich in diesem Fall die Lösung der Differentialgleichung (7/67) zu

$$c = c_s \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \int\limits_0^{x/2\sqrt{D \cdot t}} e^{-y^2}\, dy. \tag{7/68}$$

Das Integral definiert eine neue Funktion, die man als GAUSSsche *Fehlerfunktion* bezeichnet und nur numerisch auswerten kann. Für die obige und sonstige

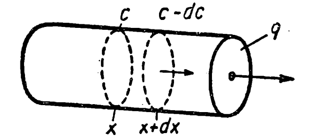


Abb. 473 Zur Diffusion

Lösungen der Differentialgleichung findet man, daß für die Erreichung einer bestimmten Konzentration, z. B. $c = \frac{c_s}{2}$, die Beziehung $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{const}$ gilt. Die Zeiten t_1, t_2, nach denen dieselbe Konzentration in den Ebenen x_1 und x_2 erreicht wird, müssen sich demnach wie $\frac{t_1}{t_2} = \frac{x_1^2}{x_2^2}$ verhalten.

7.52 *Diffusion in Gasen*

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D von Gasen, die leichter oder schwerer als Luft sind, ist der in Abb. 474 dargestellte Apparat geeignet. Dieser besteht aus einem langen Steigrohr A, das mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt wird, und einem Schrägrohrmanometer M, mit dem der Gasdruck sehr genau bestimmt wird. Nachdem zunächst Luft durch die gesamte Anordnung geblasen ist, wird an M der Druck p_1 abgelesen. Nun wird das Versuchsgas vom Dreiwegehahn H_1 aus sowohl durch das nur 2 mm weite Steigrohr A als auch durch die Leitung B geblasen, wobei der zweite Dreiwegehahn H_2 offen ist und das Gas durch den Rohransatz C ausströmen kann. Zu Beginn des Diffusionsversuchs ($t = 0$) werden durch H_1 A und B verbunden und das Manometer angeschaltet, das den Druck p_2 anzeigt. Da am oberen Ende von A die Konzentration des Gasgemisches immer dieselbe, d. h. der auf die Luft bezogene Molenbruch $x_L = 1$ ist, gelten die für die Ableitung der Gleichung (7/68) angenommenen Grenzbedingungen. Durch die Diffusion des Gases in den Außenraum ändert sich der an M abgelesene Gasdruck p_x als Funktion der Zeit und es gilt

$$x_L = \frac{p_1 - p_x}{p_1 - p_2} = \frac{2}{l}\sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}, \tag{7/69}$$

wenn l die Länge des Steigrohres bedeutet. Aus dieser Beziehung läßt sich die Diffusionskonstante ermitteln.

Die Diffusion der Gase *Helium* und *Argon* wurde von SCHMIDT (*833*) nach der Methode von MAXWELL-BOLTZMANN dadurch bestimmt, daß ein in der Mitte durch einen Hahn geteiltes Rohr zunächst mit den beiden Gasen getrennt bei gleichem Druck gefüllt wurde. Öffnet man den Hahn für eine bestimmte Zeit und schließt ihn wieder, so hat infolge der Diffusion eine Vermischung stattgefunden, die sich gasanalytisch für beide Rohrhälften bestimmen läßt. Es ergab sich hieraus der Wert $D = 0{,}706\ \mathrm{cm^2/s}$ bei 760 Torr und 15°C.

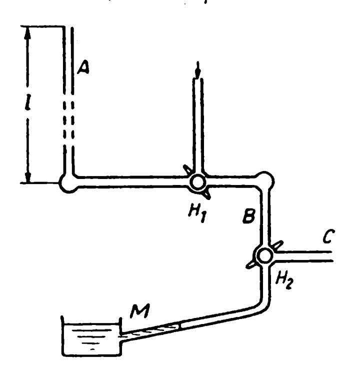


Abb. 474 Messung der Diffusionskonstanten von Gasen

Auf Grund der kinetischen Gastheorie ergibt sich unter Voraussetzung starrer Moleküle der Diffusionskoeffizient für ideale Gase zu

$$D = \frac{3}{n\,\sigma^2}\sqrt{\frac{k\,T(m_1 + m_2)}{2\pi\, m_1 m_2}}\,, \tag{7/70}$$

wenn n die Molekülzahl je cm³, σ der Stoßdurchmesser und m_1 bzw. m_2 die Molekülmassen sind. In höherer Näherung zeigt D eine schwache Konzentrationsabhängigkeit von maximal 13%.

7.53 *Diffusion in Flüssigkeiten*

Eine anschauliche, mehr qualitative Bestimmung der Diffusion von Lösungsmitteln und gelöster Substanz oder zweier Flüssigkeiten ist mit Hilfe der in Abb. 475 dargestellten *Schlierenmethode* nach WIENER möglich.

In einer Küvette K werden die beiden Flüssigkeiten sorgfältig übereinander geschichtet. Mit Hilfe eines parallelen Strahlenbündels wird ein unter 45° gegen die Waagerechte angebrachter Spalt S auf dem Schirm F abgebildet, der in einiger Entfernung von der Küvette aufgestellt ist. Unterscheiden sich die optischen Brechungsindizes der beiden Flüssigkeiten merklich, so werden die den Trog in verschiedener Tiefe durchsetzenden Lichtstrahlen entsprechend dem Konzentrationsgefälle abgelenkt. Durch Ausmessen des Schlierenbildes nach verschiedenen Zeitabständen läßt sich der Diffusionskoeffizient ermitteln.

Das in Abb. 476 dargestellte Verfahren benutzt zwei geschliffene Glasstreifen *A* und *B*, die mit vier Löchern von 0,75 cm Durchmesser versehen sind, und in einem Metallrahmen aufeinander verschoben werden können. In der Stellung *I*, in der die Löcher 1 und 2 übereinander liegen, werden beide mit der Substanz 1 gefüllt, hierauf in der Längsrichtung verschoben, bis 3 über 4 liegt und das ganze

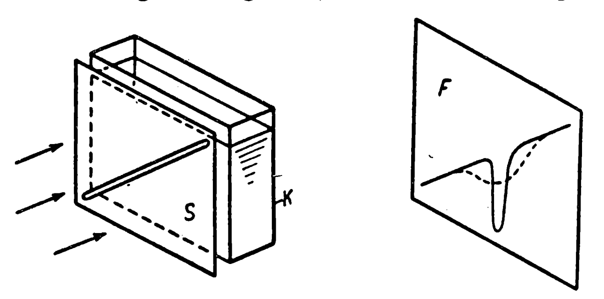


Abb. 475 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach der Schlierenmethode

herumgedreht (Stellung *II*). Nunmehr werden die Löcher 3–4 mit der Flüssigkeit 2 gefüllt und durch Verschieben von *A* und *B* die Löcher 2 und 3 übereinander geschoben und der Apparat in einen Thermostaten gebracht (Stellung *III*). Nach der Zeit t werden die beiden Löcher durch Verschieben der Streifen wieder

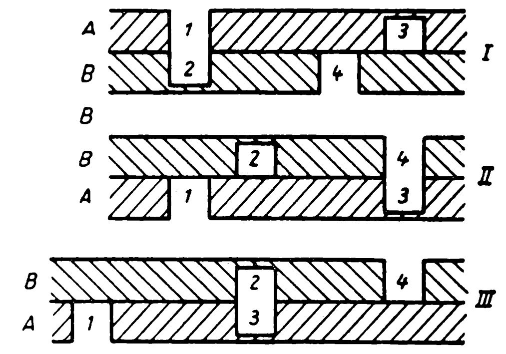


Abb. 476 Glasplattenapparat zur Messung der Diffusionskonstanten

getrennt und die Konzentrationen c_2 und c_3 bestimmt, wobei $c_2 + c_3 = \frac{c_0}{2}$ sein muß. Bezeichnet man mit z die Lochtiefe, so findet man den gesuchten Diffusionskoeffizienten aus

$$\frac{c_2}{c_0} = \frac{1}{z}\sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}. \tag{7/71}$$

Bei der von FÜRTH (*290*) angegebenen *Mikromethode* wird die Konzentration des diffundierenden Gemisches durch Lichtabsorption gemessen. Diese läßt sich auch durch Interferenzmessung, elektrische Leitfähigkeitsmessung oder Dichtebestimmung durch kleine Schwebekörper ermitteln.

7.54 *Diffusion in festen Körpern (139, 375, 484)*

Im Gegensatz zur Diffusion gasförmiger und flüssiger Medien, ist diese Transporterscheinung in der festen Phase außerordentlich verwickelt und hängt von vielen Faktoren ab. Die Diffusionskonstante D von *Metallen* wird stark durch die Materialstruktur, den Ordnungsgrad, die Reinheit der Substanz und die Korngröße beeinflußt. Da Verunreinigungen einen großen Einfluß auf D ausüben, hängt diese Größe selbst von der Konzentration ab. Andrerseits kann durch Diffusion die Struktur geändert werden, wie das Beispiel des *Eisens* zeigt, das unmittelbar nach dem Erstarren für Wasserstoff undurchdringlich ist, nach einiger Zeit jedoch durchlässig wird.

Da die Diffusion in Metallen auf Platzwechselvorgängen beruht, ist zu erwarten, daß der Ionenradius des diffundierenden Stoffes und die Temperatur von großem Einfluß auf die Diffusionskonstante sind. Die theoretischen Überlegungen liefern die Beziehung

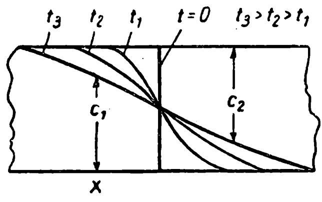


Abb. 477 Diffusion von Metallen

$$D = D_0\, e^{-U/kT}, \qquad (7/72)$$

wobei U die *Aktivierungsenergie* für die thermische Wanderung des diffundierenden Stoffes bedeutet.

Die experimentellen Methoden zur Messung der Diffusionskonstanten gehen auf die Anwendung der Gleichung (7/67) zurück, der im allgemeinen ebene Probleme und definierte Grenzbedingungen zugrunde gelegt werden. Zu diesem Zweck werden zylindrische Stücke der beiden Metalle mit den Stirnflächen fest aufeinander gepreßt, um einen sicheren atomaren Kontakt herzustellen. Lükken oder Verunreinigungen in der Trennfläche beeinflussen den Vorgang merklich und verfälschen das Meßergebnis. Nachdem die zusammengesetzte Versuchsprobe längere Zeit auf der gewünschten Temperatur gehalten worden ist, wird sie senkrecht zur Diffusionsrichtung in dünne Scheiben zerschnitten und die Zusammensetzung dieser Proben bestimmt, um die Konzentrationsverteilung zu erhalten. In Abb. 477 ist schematisch der Konzentrationsverlauf in einem zusammengesetzten Stück nach verschiedenen Zeiten dargestellt. Sind für beide Komponenten die Diffusionskonstanten gleich und von der Konzentration unabhängig, bleibt an der ursprünglichen Trennfläche während des ganzen Versuchs die konstante Konzentration 50/50 bestehen. MATANO (*617*) hat theoretisch die Veränderlichkeit von D berücksichtigt und für diesen Fall die verzerrte Verteilungskurve für die Konzentration berechnet.

Da bei Zimmertemperatur die Diffusion praktisch verschwindet, ist die Konzentrationsbestimmung mit großer Genauigkeit durchführbar. Es kommen hierzu alle physikalischen Methoden in Frage, die einen Rückschluß auf die Zusammensetzung einer Legierung erlauben, wie Dichtemessung, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, röntgenographische Messung der Gitterkonstanten, Mikrohärtebestimmung und Benutzung künstlich radioaktiver Zusätze oder Elemente.

Beim *Eisen* läßt sich die Geschwindigkeit der Aufnahme von Kohlenstoff im Schliffbild verfolgen, da aus den Gefügebildern mit ziemlicher Sicherheit auf den C-Gehalt geschlossen werden kann. Die *röntgenographische* Methode beruht

auf der Tatsache, daß die Gitterkonstante des Wirtsmetalls in eindeutiger Weise durch die hineindiffundierte zweite Komponente geändert wird.

Über die Anwendung *radioaktiver Isotope* in der metallphysikalischen Forschung berichtet BEVER (*68*); für die Untersuchung der Selbstdiffusion von *Blei* wurde diese Methode erstmals von GROH und HEVESY (*347*) angewandt. Die Diffusionsproben werden in der Weise hergestellt, daß auf das Grundmaterial durch elektrolytischen Niederschlag oder Aufdampfen das zweite Metall, das künstlich radioaktive Isotope enthält, aufgebracht wird. Nach dem Diffusionsprozeß wird die zusammengesetzte Probe entweder in dünne Scheibchen zersägt, deren Radioaktivität mittels bekannter Methoden bestimmt wird, oder die Konzentrationskurve wird bei stäbchenförmigen Proben an der Oberfläche durch Zählrohre ausgemessen. Schließlich läßt sich nach einem dritten Nachweisverfahren, der *Autoradiographie*, die Konzentration des radioaktiven Zusatzes dadurch bestimmen, daß man die Probe in einen Film wickelt und aus dessen Schwärzung auf die Konzentration schließt. JOHNSON (*475*) hat dieses Verfahren auf die Diffusion von Na^{24} in Glas angewandt. Derselbe Autor (*474*) hat die Diffusion der stabilen Nickel-Isotope in Kupfer studiert und gefunden, daß die leichteren Isotopen schneller als die schweren diffundieren und sich die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt wie die Quadratwurzeln ihrer Massen verhalten.

Diffusionsversuche an einigen Metallen und Legierungen nach einer neuartigen Methode wurden von BALLUFFI und SEIGLE (*38*) ausgeführt.

7.55 *Ergebnisse*

In Tabelle 113 sind für verschiedene Metalle Diffusionskonstante D_0 (cm^2/d) und Aktivierungsenergie U (kcal) nach Gleichung (7/72) zusammengestellt.

Tabelle 113 Diffusionskonstante und Aktivierungsenergie von Metallen

Metall	D_0	U	Metall	D_0	U
C in Fe	$4{,}2 \cdot 10^4$	37	Pd in Cu	0,14	22
Au in Au	$8 \cdot 10^5$	63	Sn	355	31
Cu	50	27	Pt	0,09	22
Pd	96	37	Au	0,6	22
Pt	107	37			
Ag	2510	38	Pb in Pb	$5{,}8 \cdot 10^6$	28
Fe	10	24	Sn	$3{,}5 \cdot 10^5$	26
Ni	150	31	Tl	$2{,}2 \cdot 10^3$	19
			Bi	$1{,}6 \cdot 10^3$	18
Au in Ag	46	30	Hg	$3{,}0 \cdot 10^4$	19
Pd	0,55	20	Cd	$1{,}6 \cdot 10^2$	15
Cd	4,2	22	Ag	$6{,}5 \cdot 10^3$	15
Sn	6,7	21	Au	$3{,}0 \cdot 10^4$	14
Cu	5,1	25			
Al in Cu	620	39	Cu in Ni	90	35
Mn	0,6	23			
Ni	5,6	30	Mo in W	54	80
Zn	0,26	20	Th	$3{,}3 \cdot 10^4$	90
			Cu in Pt	$4{,}2 \cdot 10^3$	55,7
			Ni	68	43,1

§ 8 ERZEUGUNG HOHER TEMPERATUREN (*159, 678, 959*)

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß die Technik der tiefen Temperaturen physikalische Untersuchungen ermöglicht, bei denen Temperatureinflüsse vollkommen ausgeschaltet werden sollen, oder die Voraussetzung für spezielle Tieftemperaturphänomene, wie Supraleitung und Superfluidität des Helium II, schafft. Im Bereich der hohen Temperaturen liegen zwar andere, für die wissenschaftliche und industrielle Forschung nicht minder wichtige Aufgaben aus dem Gebiet der Spektroskopie, Metallurgie, Hochfrequenztechnik und Geophysik, deren Bearbeitung die grundlegenden Kenntnisse vom Aufbau der Materie erweitert. In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Verfahren zur Herstellung hoher Temperaturen besprochen, nachdem zunächst eine Übersicht über die wichtigsten Werkstoffe gegeben wird, mit denen bei hohen Temperaturen gearbeitet wird.

8.1 Materialien

Infolge der großen chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen spielt in der Technik der hohen Temperaturen die Baustofffrage eine entscheidende Rolle. Je nach Verwendungszweck unterteilt man die Werkstoffe in elektrische Heizleiter, Isolationsstoffe und Tiegelmaterialien, bei denen besonders der Widerstand gegen chemische Einflüsse im Vordergrund steht. Dazu kommen noch Fragen der mechanischen und elektrischen Festigkeit, Stabilität gegen oxydierende oder andere Gasatmosphären, Gasdurchlässigkeit im Vakuum, thermische Ausdehnung u. a.

Quarz und *Silikate. Quarzglas* entglast stark von 1300°C ab und ist bereits bei tieferen Temperaturen für Wasserstoff und Helium transparent. *Porzellan* ist bis 1500°C, tonerdereichere Massen, z. B. MARQUARDTsche Masse bis 1700°C verwendbar. Die H-Masse und K 60 der KPM Berlin und die Massen 104/97 und 106a/97 der Porzellan-Manufaktur Meißen sind bis 1500° hochvakuumdicht. Dasselbe gilt für *Steatit*, einem Magnesiumsilikat, das sich außerdem in komplizierten Formen herstellen läßt.

Alle Silikate werden oberhalb von 1200° von Wasserstoff, Kohlenmonoxyd und sonstigen reduzierenden Gasen unter Bildung von etwas Siliziumdampf angegriffen; Sauerstoff und Chlor wird absorbiert, da alle Tonwaren Eisenoxydul enthalten.

Oxyde. Feuerfeste Oxyde wie MgO, Al_2O_3, ZrO_2 lassen sich aus käuflichen Pulvermassen selbst zu Tiegeln, Röhren und kleinen Gefäßen bearbeiten. Nach Anrühren mit Stärkekleister werden diese geformt, getrocknet und zwischen 1300 und 1500°C gebrannt. RUFF (*807*) gibt Vorschriften für gegossene Gefäße aus Al_2O_3 und ZrO_2, die durch Zusatz von etwas Salzsäure plastisch gemacht werden. Über 2000°C verdampfen diese Oxyde, und zwar fallend in der Reihenfolge MgO, Al_2O_3, CaO, ZrO_2, ThO_2.

Graphit. Das als reiner Achesongraphit oder Lichtbogenkohle käufliche Material ist bis 3000°C im Vakuum, Stickstoff oder Argon brauchbar. Da über 2000° der Dampfdruck bereits merklich wird, können in Graphittiegeln keine Kohlenstoff aufnehmenden Metalle geschmolzen werden. Wasserstoff reagiert unter Acetylenbildung.

Metalle. Zur Konstruktion von Hochtemperaturöfen kommen vor allem die schwer oxydierbaren Edelmetalle und Chromnickellegierungen in Anwendung, die als Drähte, Bänder oder dünnwandige Rohre geliefert werden. Für die höchsten Temperaturen eignen sich besonders *Wolfram* und *Molybdän* in Vakuum, Stickstoff, Argon oder Wasserstoff.

In den Tabellen 114 und 115 sind die Eigenschaften von Heizleitern und feuerfesten Materialien für die Konstruktion von Hochtemperaturöfen zusammengestellt.

Tabelle 114 Heizmaterialien für Widerstandsöfen

Material	Schmelzpunkt (°C)	Indiff. Atm.	Gebrauchsgrenze	Widerstand in Ohm/m/mm²	
				20°	1000 °C
Kohle	3700	CO	3000	90	55
Graphit	3700	CO	3000	20	15
Wolfram	3410	H_2	3000	0,055	0,33
Tantal	3000	Vakuum	2500	0,15	0,57
Molybdän	2625	H_2	2200	0,055	0,25
Iridium	2454	N_2	2100	0,053	—
Platin	1773	N_2, Luft	1600	0,12	0,52
Silit	2537	Luft, CO, N_2, H_2	1500	3000–7500	1500–3700
Chromnickel, Cekas	1550	H_2, CO, Luft	1100	0,9	1,25
Kanthal	—	—	1300	1,45	1,55
Megapyr	—	—	1300	1,40	1,43
Eisen	1535	H_2	1400	0,1	1,2
Nickel	1455	H_2, CO, N_2	1300	0,09	0,5

Einige hochschmelzende Verbindungen, wie NbC, TaC, Mo_2C, MoC, WC, TiC, ZrC, ZrN und ScN sind elektrisch leitend und eignen sich als Heizleiter für Widerstandsöfen. Ihre Schmelzpunkte liegen in der genannten Reihenfolge zwischen 3800 und 2650°C; der spezifische elektrische Widerstand schwankt zwischen 0,5 und 3 Ohm/m/mm² bei Zimmertemperatur.

Ofentiegel und Heizrohre kann man in guter Qualität durch *Sintern* von Al_2O_3, BeO, CeO, ThO_2, ZrO_2 bei Temperaturen von 1900°C und höher herstellen. Verschiedene Metalloxyde wie Al_2O_3, MgO, ThO_2 und ZrO_2 lassen sich auch durch Schmelzen mit oder ohne keramische Bindemittel in die gewünschte Form bringen. Diese Materialien sind wenig gasdurchlässig, besitzen große mechanische Festigkeit und sind korrosionsfest. Die thermische Ausdehnung von CeO, MgO und ZrO_2 ist sehr klein; Tiegel aus diesen Stoffen sind daher gegen schroffe Temperaturwechsel beim Abschrecken widerstandsfähig.

Tabelle 115 Schmelzpunkt feuerfester Materialien

Material	Schmelzpunkt (°C)	Gebrauchsgrenze (°C)
Bornitrid	> 3000	3000
Siliziumkarbid	2537	2300
Thoriumoxyd	3050	3000
Zirkonoxyd	2715	2500
Aluminiumoxyd	2050	1800
Magnesiumoxyd	2800	2200
Berylliumoxyd	2530	2200
Calciumoxyd	2585	2200
Chromoxyd	2275	1900
Ceriumoxyd	> 2600	—
Tantalkarbid	3877	—
Titankarbid	3137	—
Wolframkarbid	2867	—
Zirkonkarbid	3532	—
Porzellanmasse	1800	1700
Tonerdeschamotte	1850	1700
MARQUARDTsche Masse	1825	1750
PYTHAGORAS-Masse	1730	—
Verbrennungsglas	1100	1000

8.2 Erzeugung hoher Temperaturen durch adiabatische Kompression

Von PARSONS (*721*) wurde bereits 1918 der Vorschlag gemacht, durch adiabatische Kompression eines Gasvolumens während einer kurzen Zeit hohe Temperaturen zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde ein Gewehrlauf am vorderen Ende dicht verschlossen oder nach den Arbeiten von RAMSAUER (*763*) eine Gewehrkugel in einen zweiten verschlossenen Lauf geschossen. Die ersten erfolgreichen Versuche nach dieser Methode stammen von RJABININ (*778*), dem es gelang, Temperaturen von etwa 2000°C bei gleichzeitigen Drücken bis zu 10000 at im Gasraum zu erzeugen.

Die in Abb. 478 dargestellte Versuchsanordnung besteht aus einem innen geschliffenen Stahllauf A von 370 mm Länge und 25 mm Durchmesser, in dem ein Kolben B von 190 g Masse und 50 mm Länge durch einen Gasstoß nach rechts geschossen wird, wobei sich im Versuchsraum V hohe Temperaturen durch adiabatische Kompression ergeben. Zur Messung des Gasdruckes ist ein piezoelektrischer Druckindikator D_1, für optische Untersuchungen ein Druckfenster F angebracht. Um den „Schuß" auszulösen, wird elektromagnetisch durch ein Relais R das Ventil E zwischen Hochdruckbehälter P und dem Druckraum hinter dem Kolben geöffnet und dieser in den Versuchsraum hineingeschossen. Der Druckbehälter F ist mit der Vorratsflasche G verbunden und wird auf 90 bis 200 at aufgepumpt. Durch ein zweites Druckmeßgerät D_2 wird der Druckverlauf des Treibgases registriert. Der Kolben ist außen mit 7 Nuten versehen, die als Labyrinthe wirken und das Vorbeiströmen des Gases im Spalt zwischen Kolben und Lauf erschweren.

Der Versuchsgang ist folgender: Nachdem der Versuchsraum durch eine seitliche Bohrung O im Lauf mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt ist, wird das

Treibgas im Hochdruckbehälter plötzlich entspannt und der Kolben nach rechts getrieben, bis dessen kinetische Energie in die Druckenergie des Versuchsgases umgesetzt ist. In diesem Augenblick wird der Kolben abgebremst und durch den hohen Druck in V zurückgeschleudert. Da der gesamte Vorgang sich innerhalb von 0,01 s abspielt, erwärmt sich der Lauf A nicht merklich. Durch das aus mehreren Scheibchen zusammengesetzte Fenster F läßt sich das Leuchten des heißen Gases beobachten. Der Maximaldruck wird mit einem Stauchkörper aus weichem Kupfer gemessen, der im Kolben montiert ist und durch einen angespitzten, im Kolben frei geführten Stempel während des Abbremsvorganges eingedrückt wird. Aus der Eindrucktiefe kann nach Beendigung des Versuches auf die maximale Verzögerung und den Maximaldruck in V geschlossen werden.

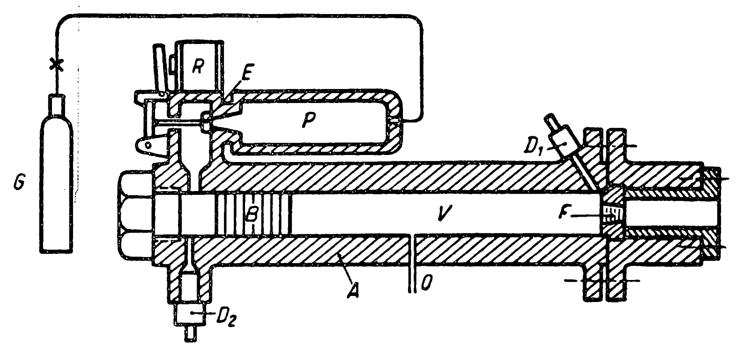


Abb. 478 Adiabatische Verdichtung in einem Zylinder

Die maximale Temperatur hängt außer vom Druckverhältnis vom Verhältnis $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ der spezifischen Wärmen des Versuchsgases ab und kann aus

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} \tag{8/1}$$

annähernd berechnet werden. Das Verfahren ist vor allem für kurzzeitige Messungen der Emission, elektrischen Leitfähigkeit und Dissoziation hochkomprimierter Gase bei Temperaturen bis zu 2000°C geeignet.

Sehr viel höhere Temperaturen (bis zu 18000° K) lassen sich für sehr kurze Zeitabschnitte mit Hilfe von *Stoßwellen* erzielen. Diese von RESLER (*768*) entwickelte Methode beruht auf der Ausbreitung von Stoßwellen in einem geschlossenen Rohr, wobei als „Ventil" eine dünne Platte dient, die durch den Gasvordruck gesprengt wird. RESLER, LIN und KANTROWITZ (*769*) berichten über Versuche mit einem Stoßrohr von etwa 40 mm Durchmesser (s. Abb. 479), das durch Diaphragmen aus Celluloseacetat von 0,25 und 0,5 mm Dicke oder 0,5 mm Kupferblech geteilt ist. In dem abgeschlossenen Volumen V_1 wird ein hoher Gasdruck durch elektrisches Beheizen oder eine Gasentladung erzeugt, wobei das Diaphragma D zerreißt und sich eine Stoßwelle im Volumen V_2 ausbreitet.

Bezeichnet man die Gasdrücke vor dem Druckausgleich in den beiden Gasräumen mit p_1 und p_2, mit v_1 und v_2 die Schallgeschwindigkeiten und $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die Verhältnisse der spezifischen Wärmen, so breitet sich die Stoßwelle in V_2 mit der MACHschen Zahl

$$M = \frac{u_s}{v_2} = \frac{\varkappa_2 + 1}{\varkappa_1 - 1} \cdot \frac{v_1}{v_2} \tag{8/2}$$

aus. Unter der Annahme vollkommener Gase in V_1 und V_2 ergibt sich aus der Theorie der eindimensionalen Wellenausbreitung das Temperaturverhältnis zu

$$\frac{T_2}{T_1} \approx \frac{\varkappa_1(\varkappa_2 - 1)}{2\,\varkappa_2} \left(\frac{\varkappa_2 + 1}{\varkappa_1 - 1}\right) \frac{m_2}{m_1}, \tag{8/3}$$

wenn m_1 und m_2 die Molekulargewichte der in V_1 und V_2 enthaltenen Gase sind. Mit Argon als Gas 1 und Wasserstoff in V_2 findet man ohne Berücksichtigung

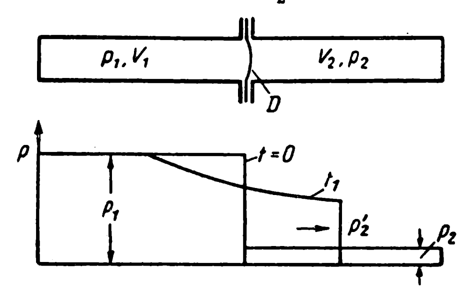


Abb. 479 Erzeugung hoher Temperaturen im Stoßrohr

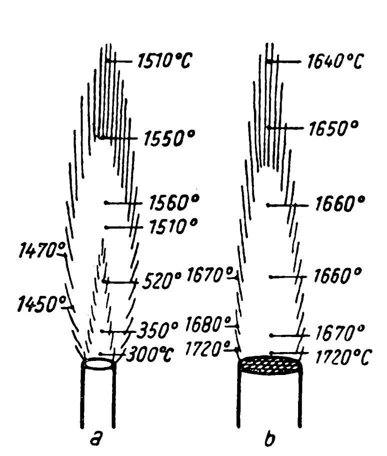
der Ionisationsenergie $\frac{T_2}{T_1} \approx 250$. Die mit 5- bis 10facher Überschallgeschwindigkeit sich ausbreitende Stoßwelle wird am Rohrabschluß des Volumens V_2 reflektiert und läuft nach links zurück, wobei sich die Enthalpie des Gases gegenüber der unmittelbar hinter der Stoßfront mehr als verdoppelt. Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich Ionisationsvorgänge in verschiedenen Gasen ohne Störungen durch Dissoziationserscheinungen untersuchen.

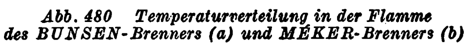
8.3 Thermochemische Erzeugung hoher Temperaturen (*485*)

Für die thermochemische Erzeugung hoher Temperaturen kommen in erster Linie *Flammen*, für kurzdauernde Erhitzung auch *explosive Verbrennungen* in Anwendung. Bei beiden Verbrennungsarten steigt zunächst örtlich die Temperatur von der relativ niedrigen Entzündungstemperatur durch die Reaktionswärme zur höheren Verbrennungstemperatur. Während bei der *langsamen* Verbrennung in *Flammen* die hohe Verbrennungstemperatur sich durch Wärmeleitung an die noch nicht entflammten Nachbarschichten verbreitet, wird bei der *Explosion* eine schnell fortschreitende Kompressionswelle erzeugt, die das zündfähige Gemisch fast gleichzeitig zur Reaktion bringt.

Eine Flamme besteht aus einem oxydablen Gas, bei dem die Reaktion und damit die Wärmeentwicklung nur bei Durchmischung mit Sauerstoff stattfindet.

Bunsenbrenner. Der bekannteste Vertreter der Brenner mit Luftansaugung (Injektorbrenner) ist die von Bunsen angegebene Konstruktion, bei der Leuchtgas aus einer Düse in ein weites Rohr strömt und dabei durch seitliche Öffnungen Verbrennungsluft ansaugt. Beide Gase vermischen sich beim Hochsteigen und werden an der Brenneröffnung entzündet. Da bei der gewöhnlichen Bauart des Brenners dem Leuchtgas nur etwa die dreifache Luftmenge beigemischt werden kann, beträgt die Temperatur außerhalb des dunklen, aus unverbrauchtem Gas-Luft-Gemisch bestehenden Kernes (s. Abb. 480a) durchschnittlich nur 1500°C.




Abb. 480 Temperaturverteilung in der Flamme des BUNSEN-Brenners (a) und MÉKER-Brenners (b)

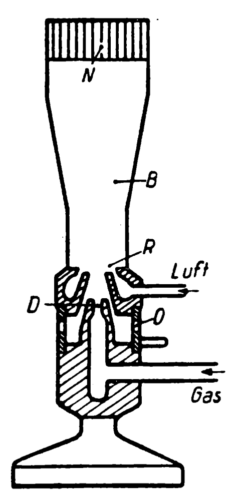


Abb. 481 MÉKER-Brenner

Wesentlich höhere Temperaturen lassen sich durch verstärkte Luftzufuhr in den *Gebläsebrennern* erreichen, zu denen der vielbenutzte Méker-Brenner gehört, dessen Konstruktion vereinfacht in Abb. 481 angegeben ist. Das Gas strömt durch die Düse D in das Brennerrohr B und saugt durch die verstellbaren Öffnungen O die Verbrennungsluft an. Durch eine Ringdüse R strömt mit Überdruck zusätzliche Verbrennungsluft ein, die von einem kleinen Gebläse geliefert wird. Am Gasaustritt ist ein Nickelrost N mit langen Kanälen angebracht, der das hindurchströmende Gasgemisch vorwärmt und ein Zurückschlagen der Flamme verhindert. Der lange kalte Innenkegel des Bunsenbrenners wird durch N zugleich in viele kurze Flämmchen aufgelöst, die über den ganzen Querschnitt eine gleichmäßig hohe Temperatur ergeben. In Abb. 480b ist die Temperaturverteilung dieses Brenners im Vergleich zu der des Bunsenbrenners angegeben. Es ist daraus zu ersehen, daß der kalte Gaskern vollkommen wegfällt und die Temperatur 100° höher als im Bunsenbrenner liegt.

Zur Messung der Flammentemperatur (s. § 1.56) können Thermoelemente oder nach Dixon-Lewis und Wilson (*217*) auch optische Methoden benutzt werden, die auf der Ablenkung eines engen Lichtbündels am Flammenkegel beruhen.

Mit Hilfe des MÉKER-Brenners läßt sich auch ein kleiner Tiegelofen betreiben, wie er in Abb. 482 dargestellt ist. Der Brenner B wird am unteren Teil des Ofens so angebracht, daß die am Nickelrost N sich bildende Flamme tangential in den Innenraum eintritt und den Tiegel T umspülend unter weitgehender Wärmeabgabe aus der Öffnung O im Deckel D entweicht. Im gewöhnlichen Betrieb lassen sich Tiegeltemperaturen von 1100°C, mit zusätzlicher Druckluft von 1 bis 2 atü 1500°C erzielen.

Noch höhere Temperaturen bis etwa 2000°C lassen sich bei gesteigerter Gas- und Luftzufuhr durch eine *flammenlose Verbrennung* im Tiegelofen nach SCHNABEL erreichen. Bei dieser in Abb. 483 gezeichneten Bauart steht der zu erhitzende Tiegel T nicht frei im Ofenmantel O, sondern wird in eine feuerbeständige,

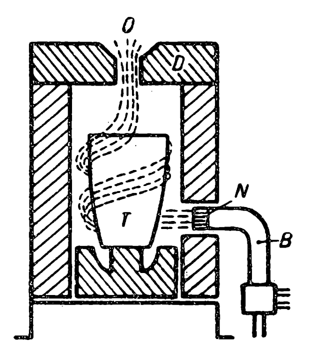



Abb. 482 Tiegelofen mit MÉKER-Brenner

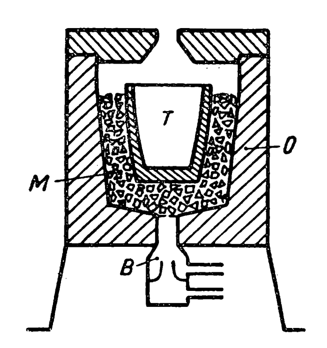


Abb. 483 Tiegelofen nach SCHNABEL

poröse Masse M aus kleinstückigem Quarz oder Aluminiumoxyd in Haselnußgröße eingepackt. Durch den Mischbrenner B wird Gas und Luft unter Überdruck zugeleitet, wobei das Gasgemisch bei richtiger Einstellung in der porösen Verbrennungskammer ohne herausschlagende Flamme vollkommen verbrennt. Da die Verbrennungsluft in optimalem Verhältnis dem Gas zugemischt werden kann und die Verbrennungswärme fast vollständig an die poröse Masse abgegeben wird, lassen sich relativ hohe Temperaturen erzielen.

Wesentlich höhere Temperaturen bis 2500° C können nach PODSZUS (*740*) in einem mit *Zirkonoxyd* ausgerüsteten Gasofen hergestellt werden, der mit einem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse betrieben wird. Der Ofen ist mit vier Gebläsedüsen ausgerüstet, welche im unteren Teil tangentiale Flammen erzeugen, die am Tiegel nach oben wirbeln. Die Brennzone ist mit möglichst reinem Zirkonoxyd ZrO_2 ausgefüttert, der übrige Ofen besteht aus geschmolzenen Blöcken von Zirkonoxyd-Erz.

Außerordentlich hohe Temperaturen werden mit dem *Knallgas-Brenner* und dem *Acetylenbrenner* erreicht, bei denen die Gemischbildung in einer Mischdüse im Brennerinnern erfolgt. Nachdem ohne Sauerstoffzufuhr zunächst die Flamme entzündet wird, wird soviel Sauerstoff mit Überdruck zugegeben, daß ein scharfer Flammenkegel entsteht, der reduzierend wirkt. Mit diesen vor allem zum Schweißen von Metallen benutzten Brennern lassen sich Temperaturen von 3200 bis 3400°C erreichen.

8.4 Elektrische Erzeugung hoher Temperaturen

Die Herstellung hoher Temperaturen mit Hilfe elektrischer Energie ist das am häufigsten angewandte Verfahren, da es im Vergleich zu den thermochemischen Methoden den Vorteil der größeren Anpassungsfähigkeit und besseren Regelbarkeit besitzt und störende Verbrennungsprodukte weitgehend zu vermeiden sind. Hinzu kommt, daß es im Vakuum angewandt werden kann und Wärmeverluste durch geeignete Maßnahmen zumindest theoretisch beliebig klein gehalten werden können.

Nach Art der Wärmezufuhr lassen sich elektrische Widerstandsöfen, Induktionsöfen und Gasentladungsöfen unterscheiden, zu denen noch einige spezielle Ausführungsformen kommen.

8.41 *Elektrische Widerstandsöfen (955)*

8.411 Allgemeines

Die Gesichtspunkte, die bei der Konstruktion elektrischer Widerstandsöfen zu berücksichtigen sind, lassen sich durch folgende Bedingungen kennzeichnen:

1. erforderliche Temperatur,
2. notwendiger Heizraum,
3. Temperaturkonstanz,
4. Temperaturhomogenität im Heizraum,
5. thermische Trägheit des Ofens,
6. Ofenatmosphäre im Hinblick auf mögliche Verunreinigungen und
7. verfügbare Energie.

Bezüglich der maximalen Ofentemperatur sind Grenzen durch die Art des elektrischen Widerstandsmaterials und die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Isoliermaterials gezogen, von denen zugleich der elektrische Leistungsaufwand maßgeblich abhängt. Temperaturkonstanz und thermische Trägheit des Ofens sind eng miteinander verknüpft und bestimmen die an die Regeleinrichtung zu stellenden Forderungen (s. § 1.83).

Der elektrische Heizleiter wird in Band-, Draht- oder Rohrform verwendet, wobei im einzelnen die Konstruktion von den technologischen Eigenschaften des Materials und der gewünschten Temperatur abhängt. Die wichtigsten Eigenschaften einiger gebräuchlicher Widerstandsmaterialien sind in Tabelle 114 zusammengestellt. Öfen mit Drahtwicklung besitzen meist einen hohen elektrischen Widerstand und eignen sich für kleinere Leistungen; auch die Zunahme des Widerstands infolge Verdampfung des Heizleiters ist zu berücksichtigen. Einige Eigenschaften feuerfester Isolierstoffe für die Auskleidung elektrischer Öfen sind in Tabelle 116 zusammengestellt.

8.412 Metallwiderstandsöfen

Zur Herstellung eines Ofens mit Draht- oder Bandwicklung wird ein passendes Rohr aus feuerfester Masse benutzt, auf das der Draht direkt oder unter Zwischenlage von Asbestpapier gewickelt wird. Um eine möglichst homogene

Tabelle 116 Eigenschaften feuerfester Materialien

Material	Gebrauchsgrenze °C	therm. Ausdehng. $\alpha \cdot 10^6$	Dichte g/cm^3	Wärmeleitfähigkeit cal/Grad cm s
Tonerde, körnig	1800	7,1	3,6	0,00162
Aluminiumsilikat	1600	4,8	3,23	0,0044
Schamotte	1700	—	—	—
Porzellan	1500	4,4	2,3	0,0045
Magnesia, MgO	2200	11,4	3,68	0,00047 (pulv.)
Quarz (körnig)	1400	0,54	2,62	0,00060
Siliziumkarbid	2300	4,4	3,14	0,00050
Zirkonerde, ZrO_2	2500	0,84	5,8	0,00039

Temperaturverteilung in der Rohrachse zu erreichen, werden die Rohrenden dichter bewickelt oder stärker beheizt. Als Heizmaterialien kommen in Frage: *Chromnickel* bis 1100°, *Platin* oder *Platinrhodium* bis 1600°, *Molybdän* bis 2200° und *Wolfram* bis 3000°C (*272*). Damit sich der Draht nicht bewegt und ein guter Wärmeübergang zum Rohr gewährleistet wird, bestreicht man diesen bis 1200° mit einem Brei aus Porzellanpulver und Kaolin mit wenig Wasserglas, bei höheren Temperaturen mit gebrannter Tonerde, Stärkekleister oder anderen siliziumfreien Stoffen. Wesentlich vorteilhafter ist es, die Wicklung an der Innenwand des Rohres anzubringen. Für kleine Öfen kann die Heizwendel auch freischwebend innerhalb der Isolation angebracht werden.

Bei höheren Temperaturen wird vielfach als Heizelement ein dünnwandiges Edelmetallrohr von geringer Wandstärke verwendet, das über einen Transformator mit großen Stromstärken betrieben wird. Ein aus einem Platinrohr von 0,2 mm Wandstärke, 30 mm Durchmesser und 30 cm Länge bestehender Ofen erfordert bei 1600°C in einer Isolation aus MgO etwa 5 kW Heizleistung. Gesinterte Wolframröhrchen, die an den Enden mit dickeren Kupferrohren verschmolzen sind, sind bis 3000° brauchbar.

In Abb. 191 ist die Konstruktion eines Röhrenofens nach CARLILE, CHRISTIAN und HUME-ROTHERY (*129*) dargestellt, der für die thermische Analyse zwischen 1100 und 1600°C geeignet ist. Den Aufbau eines Wolframofens nach BICKERDIKE (*443*), der bis 2500°C benutzt werden kann, zeigt Abb. 484. Das eigentliche Heizelement H aus 0,06 mm starkem Wolframblech besitzt die Form eines geschlitzten Zylinders, dessen Hälften am unteren Ende durch einen etwas stärkeren Wolframblechstreifen verbunden sind. Die am oberen Ende der etwa 60 mm langen Heizbleche angeklemmten Stromzuführungen bestehen aus Wolframstäben Z_1 und Z_2 von etwa 8 mm Durchmesser und werden an zwei flachen, wassergekühlten Scheiben P_1 und P_2 befestigt. Diese zugleich als Stromzuführung dienenden Platten sind elektrisch durch einen Ring R aus Micanit oder Aluminiumoxyd voneinander isoliert. Zur Verringerung der Strahlungsverluste sind koaxial um H drei Schutzzylinder S_1, S_2 und S_3 in geringem gegenseitigem Abstand angebracht, von denen der innerste aus Wolfram, die äußeren aus Molybdänblech bestehen. Der gesamte Ofen ist evakuierbar und in einem Glasgefäß A mit Dichtungsflansch untergebracht. Der Ofenkopf B be-

steht ebenfalls aus Glas und besitzt außer dem Abpumprohr und dem Ionisationsmanometer ein Fenster *F*, das von außen magnetisch abgedeckt werden kann, um es vor verdampfendem Wolfram zu schützen.

Ein ähnlich konstruierter Ofen, der zwischen 1000 und 2000° verwendbar ist und auf 10^{-4} Torr abgepumpt werden kann, wird von TOMLINSON und BOKKRIS (*931*) beschrieben.

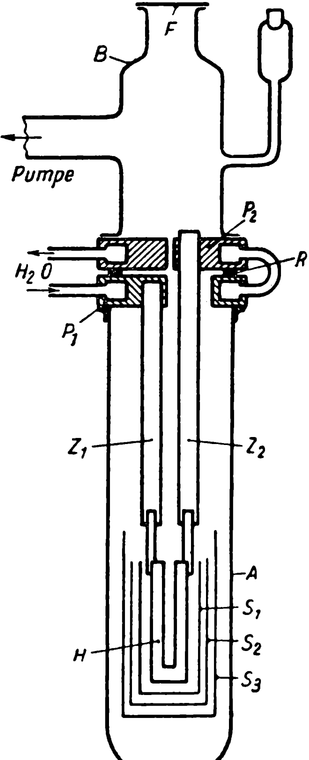


Abb. 484 Vakuumofen bis 2500° C

Einen nach Angaben von PIRANI und SKAUPY konstruierten Wolframofen für sehr hohe Temperaturen in reduzierender Atmosphäre hat FEHSE (*271*) beschrieben. Das waagerecht liegende Heizelement dieses Ofens besteht aus einem gesinterten Wolframrohr von 12 mm Durchmesser, 100 mm Länge und 1 mm Wandstärke, dessen verstärkte Enden in starken Kupferklemmbacken gehalten werden. Durch den wassergekühlten Metallbehälter wird ein Schutzgasgemisch aus $^1/_4$ Wasserstoff und $^3/_4$ Stickstoff geleitet; als Strahlungsschutz sind mehrere Molybdänblechmäntel vorgesehen Der Energieverbrauch beträgt bei 3000°C 1080 A bei 7,4 V, bei 2000° 585 A bei 3,1 V.

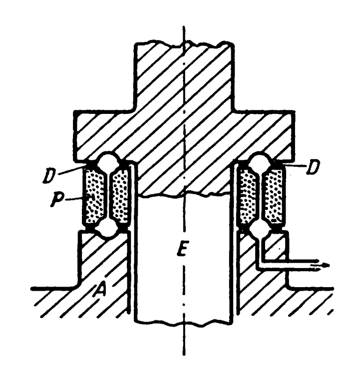


Abb. 485 Stromdurchführung

Kleinere Öfen dieser Bauart, deren Heizelement entweder aus einem gefalteten Wolframband oder einer dickdrähtigen Wolframwendel bestand, wurden bereits von WIEGAND (*988*) und v. WARTENBERG (*958*) angegeben.

Einige konstruktive Schwierigkeiten bereitet vielfach die hochvakuumdichte Durchführung der dicken Stromzuführungen für das Heizelement, die auch beim Kohlerohrofen vorhanden sein müssen. Eine bei Großgleichrichtern benutzte Konstruktion, die sich ausgezeichnet bewährt hat, ist in Abb. 485 dargestellt. Die Elektrode *E* und der Gehäuseflansch *A* sind durch einen Ringisolator *P* aus Porzellan oder Calit voneinander isoliert, der entweder geteilt oder mit einigen Bohrungen versehen ist. Die Dichtungsringe *D* sind so angeordnet, daß zwischen Hochvakuumraum und Außenraum ein Ringspalt verbleibt, der

durch eine Vorvakuumpumpe über eine Bohrung in *A* evakuiert werden kann. Als Dichtungsmaterial ist neben Gummi und Mipolam auch Golddraht oder Blei brauchbar. Für extremes Hochvakuum werden die bekannten Metalldurchführungen und -einschmelzungen verwendet.

8.413 Silit- und Kohleöfen

Für weniger hohe Temperaturen sind Widerstandsöfen in Gebrauch, deren Heizelemente aus *Kohle* oder *Siliziumkarbid* (Silit) bestehen und bis zu 1400° bzw. 2400°C geeignet sind. *Silitöfen* besitzen Heizstäbe aus Siliziumkarbid, die um den Tiegel herum und parallel zur Längenachse des Ofens angeordnet sind. Diese Stäbe besitzen bis 450° einen negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, der erst positiv bei höheren Temperaturen wird. Durch Verdampfung von SiC nimmt der Widerstand der Stäbe laufend zu; auch die erforderliche Heizleistung steigt nach 1000 Betriebsstunden um etwa 80%. Da die Wärme von einer relativ kleinen Oberfläche ausgestrahlt wird, ist eine homogene Temperaturverteilung innerhalb des Ofens nur schwer zu erreichen. Von Jenkins, Tapsel, Austin und Rees (*471*) wurde die Konstruktion und der Betrieb von Silitöfen zwischen 800 und 1300°C beschrieben.

Kohle- oder *Graphitwiderstandsöfen* sind für hohe Temperaturen bis 2400°C brauchbar, leicht zu konstruieren, müssen jedoch in einer inerten Gasatmosphäre betrieben werden und weisen oberhalb von 2000° einen merklichen Dampfdruck von Kohlenstoff auf. Zu ihrem Betrieb sind meist relativ hohe Ströme bei geringer Spannung erforderlich, die einem Transformator entnommen werden.

Öfen mit einer Füllung aus Kohlegries oder gröberen Körnern werden nur noch selten verwendet; die Temperaturverteilung ist meist inhomogen und hängt von Zufälligkeiten ab. Eine Abart stellt der *Kryptol-Ofen* dar, dessen Widerstandsmaterial aus einer Mischung von Kohle, Karborundum und Graphit besteht. Häufig wird der in Abb. 486 dargestellte Tamann-Ofen verwendet, der aus einem Heizrohr *H* aus Kohle besteht, das von einem zweiten Kohlerohr *R* umgeben ist, während der Zwischenraum von Holzkohle oder Kohlegries ausgefüllt wird. Die Stromzuführung geschieht über geteilte Kohlescheiben E_1 und E_2, die durch kräftige Kupferschellen S_1 und S_2 auf die Rohrenden gepreßt werden. Die maximale Betriebstemperatur liegt bei 2200°C, die erforderlichen sehr hohen Stromstärken werden von einem Transformator geliefert, der oft mit dem Ofen zusammengebaut wird, um längere Stromzuleitungen zu vermeiden.

Die von Arsem (*29*) angegebene Ofenkonstruktion verwendet als Heizleiter ein Graphitrohr, das im Mittelteil schraubenförmig ausgeschliffen wird, so daß eine Wendel mit rechteckigem Leiterquerschnitt entsteht. Dieses Heizelement benötigt geringere Ströme, liefert eine gleichmäßige Temperaturverteilung und ist soweit elastisch, daß Wärmedehnungen aufgenommen werden können. Andrerseits ist die Wendel bruchempfindlich und muß als Ganzes erneuert werden. In Abb. 487 ist der Schnitt durch einen Arsem-Ofen dargestellt. Die Graphitwendel *H* wird an ihren Enden in kräftige Kupferbacken B_1 und B_2 geklemmt, die mit den Kupferrohren K_1 und K_2 verlötet sind und sowohl zur Wasserkühlung als auch zur Stromzufuhr dienen. Der Alundumtiegel *T* befin-

det sich im Inneren der Wendel, als Isolation nach außen dient ein Mantel I aus Alundum, der mit Quarzpulver gefüllt ist. Heizelement und Isolationsmantel werden an den Kupferrohren K_1 und K_2 gehaltert, die isoliert und gasdicht durch den Gehäusedeckel D des Ofens geführt werden. Das Ofengehäuse A ist von einem Wassermantel B umgeben und besitzt am Deckelflansch ein Beobachtungsfenster F aus Glimmer.

ROSENHAIN und COAD-PRYOR (*802*) haben einen Ofen beschrieben, dessen Heizelement aus übereinandergestapelten Graphitringen besteht, die durch

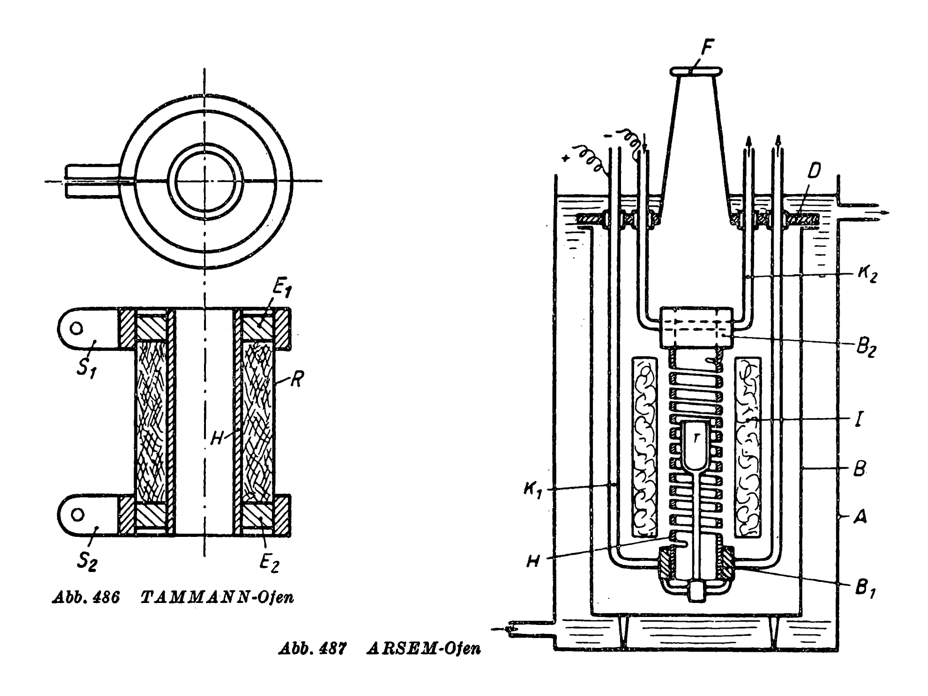


Abb. 486 TAMMANN-Ofen

Abb. 487 ARSEM-Ofen

ringförmige Kupferelektroden am Ende des Rohres zusammengepreßt werden. Die Heizleistung und Stromstärke kann durch Zahl der Ringe, deren Abmessungen und den Anpreßdruck in weiten Grenzen geändert werden. Um eine in Längsrichtung gleichförmige Temperaturverteilung zu erhalten, werden an den Enden dünnere Ringe eingebaut. Durch Risse in einzelnen Ringen wird der Betrieb des Ofens nicht behindert; defekte Ringe können einzeln erneuert werden. Diese Bauweise ist bis 2400°C brauchbar und benötigt nur mäßige Stromstärken.

Neuerdings hat LEWIN (*596*) ein Heizelement auf keramischer Basis mit einer Oberflächentemperatur von 1000° C beschrieben; von ROSSMANN und YARWOOD (*803*) sind in Kohleöfen Dampfdruckmessungen an flüssigen Metallen durchgeführt worden.

8.414 Erzeugung hoher Temperaturen unter dem Mikroskop

Zur direkten Beobachtung von Schmelzvorgängen, Phasenumwandlungen und Bildung von Einkristallen unter einem binokularen Mikroskop sind verschiedene kleine Öfchen konstruiert worden, die jedoch nicht die erforderliche empfindliche Temperaturmessung erlauben.

Eine neuartige Methode, die von ORDWAY (*707*) entwickelt wurde, besteht darin, einen Tropfen der Schmelze durch Kapillarkräfte an einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement (s. § 1.33) aufzuhängen und ihn während des Schmelzvorganges unter dem Mikroskop zu beobachten. Das Thermoelement

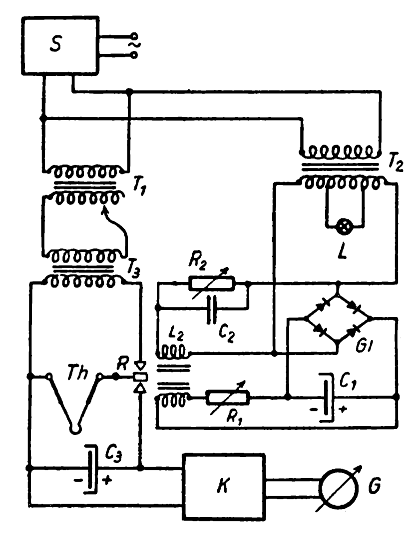


Abb. 488 Schaltbild des heizbaren Thermoelementes nach WELCH

wird durch einen kleinen Hochfrequenzgenerator von 30 W beheizt, der kapazitiv angekoppelt ist, um die Thermokraft messen zu können. Aus Messungen des Schmelzpunktes verschiedener Metalle bis 1420°C ergab sich eine Genauigkeit von $\pm 5°$. Dieses Verfahren läßt sich zur schnellen Bestimmung von Phasengleichgewichten in Legierungen benutzen.

Um die Schwierigkeiten der Entkopplung von HF-Heizkreis und Thermospannungsmessung zu umgehen, hat WELCH (*972*) das Verfahren in der Weise abgeändert, daß zur Heizung nur eine Halbwelle eines 50 Hz-Stromes benutzt wird, während in der anderen Halbwelle durch ein polarisiertes Relais das Thermoelement an den Kompensator zur Messung der Thermospannung gelegt wird. In Abb. 488 ist das Schaltbild der Meßanordnung wiedergegeben. Die einem Spannungskonstanthalter S entnommene Wechselspannung wird zwei Transformatoren T_1 und T_2 zugeführt, von denen T_1 als Regeltransformator für den Heiztransformator T_3 dient, während T_2 den Vollweggleichrichter und die Projektionslampe L für das Mikroskop betreibt. Dem polarisierten Relais R, das mit der Frequenz von 50 Hz von der Heiz- in die Meßstellung umschaltet,

wird über die Kombination R_2C_2 normale Wechselspannung in der Schaltspule L_2 zugeführt, während die zweite Spule L_1 von Gleichstrom aus dem Gleichrichter durchflossen wird, dessen Glättungskondensator C_1 eine große Kapazität besitzt. Das Thermoelement *Th* besteht aus Platin-Rhodium-Drähten mit 5 und 20% Rhodiumgehalt, deren Durchmesser an der Schleife 0,2 mm ist, während die an Klemmen befestigten freien Enden 0,5 mm stark sind. Zur Glättung der dem Kompensator *K* zugeführten Thermospannung ist ein Elektrolytkondensator C_3 mit 1000 μF Kapazität vorgesehen. Die stromlose Kompensation der Thermospannung wird in der gewöhnlichen Weise vorgenommen; zum Abgleich dient das Galvanometer *G*.

Lötstelle und Schleife des Thermoelementes sind in der Ebene des Mikroskoptischchens angeordnet und gegen Wärmeströmungen durch eine flache Dose geschützt. Die maximale Heizleistung der Vorrichtung beträgt etwa 6 W und reicht zum Schmelzen kleiner Metalltröpfchen bis 1750°C aus. Das benutzte Thermoelement besitzt gegenüber der gebräuchlichen Platin-Platin-Rhodium-Kombination den Vorteil, daß Schwankungen der Kaltlötstelle um 10° einen Temperaturmeßfehler von nur 1°C zur Folge haben.

8.42 *Induktionsöfen*

Im Prinzip stellt der elektrische Induktionsofen einen Transformator dar, dessen Primärwicklung von Wechselstrom durchflossen wird und ein veränderliches Magnetfeld am Ort der zu erwärmenden Probe bzw. des Tiegels erzeugt. Durch die in der Metallprobe oder im Metalltiegel induzierten Wirbelströme wird JOULEsche Wärme erzeugt und das Metall zum Schmelzen gebracht. In ferromagnetischen Stoffen beruht unterhalb des CURIE-Punktes die Leistungsaufnahme auf magnetischen Hysteresisverlusten, die allerdings nur bei geringeren Frequenzen eine Rolle spielen.

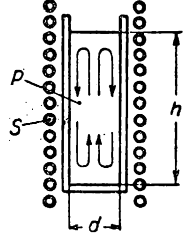


Abb. 489 Schema des Induktionsofens

Die von RIBAUD (*773*) entwickelte Theorie des *Hochfrequenzofens* geht (Abb. 489) von einer Zylinderspule *S* mit *n* Windungen aus, die vom Wechselstrom *I* der Frequenz ν durchflossen wird und die zylindrische Probe *P* mit dem spezifischen Widerstand ϱ erwärmt. Die in *P* entwickelte Wärmeenergie hängt sowohl von *I* und ϱ als auch von der Stromverteilung in der Probe infolge des Skineffektes ab. Bezeichnet man mit *d* und *h* Durchmesser und Höhe der Probe, so wird die induzierte Heizleistung

$$N = 2 \cdot n^2 I^2 \frac{\pi^2 d}{h} \sqrt{\varrho \nu}. \tag{8/4}$$

Diese Beziehung ist bei einer Frequenz von etwa 50 kHz gültig; bei schlecht leitenden Stoffen erreicht die aufgenommene Energie mit wachsendem Widerstand ein Maximum. Dieses liegt bei um so höheren Widerstandswerten, je größer Frequenz und Zylinderdurchmesser sind.

Für die elektrische Speisung der Induktionsöfen lassen sich folgende Betriebsarten unterscheiden:

1. Wechselstromgeneratoren zwischen 50 und 10000 Hz,
2. Funkensender bei Frequenzen zwischen 10 und 50 kHz,
3. Röhrensender für noch höhere Frequenzen.

Da mit zunehmender Frequenz nach Gleichung (8/4) die Verlustleistung größer wird, andrerseits die Eindringtiefe der Wirbelströme abnimmt, werden zum Schmelzen von feinkörnigem Material ausschließlich Hochfrequenzöfen mit Röhrensendern verwendet.

Der verhältnismäßig einfache Aufbau eines Hochfrequenzofens, der zum Gießen von Metall unter Vakuum oder inerter Atmosphäre geeignet ist, geht aus Abb. 490 hervor. Der Ofen besteht aus dem Keramikrohr R, das innen mit feuerfestem Isolationsmaterial I ausgekleidet und an den Enden mit Metallkappen A und B durch wassergekühlte Dichtungen verschlossen ist. Ein weiterer

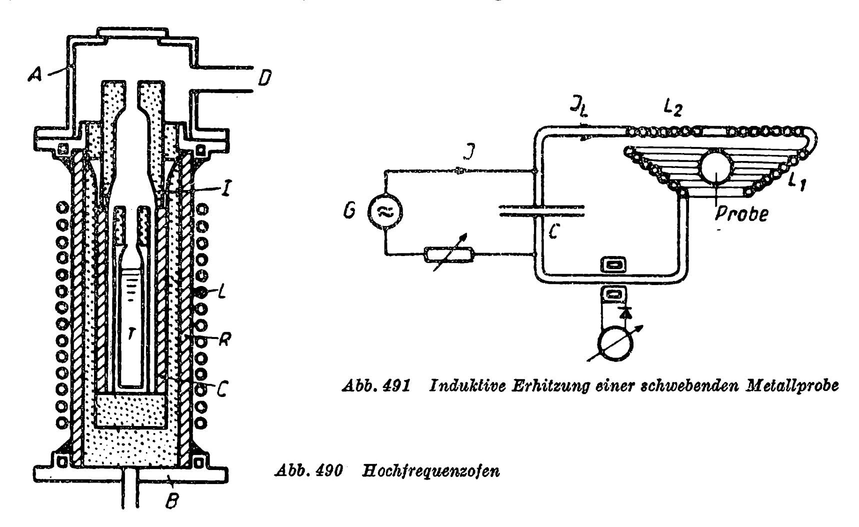


Abb. 491 Induktive Erhitzung einer schwebenden Metallprobe

Abb. 490 Hochfrequenzofen

Hohlzylinder C aus Aluminiumoxyd, das mit Bindemittel angerührt und gebrannt wird, dient als zusätzlicher Wärmeschutz und Ausgießöffnung. Der dünnwandige Schmelztiegel T besteht ebenfalls aus Aluminiumoxyd. Als Induktionswicklung wirkt eine Kupferrohrwendel L, die nur relativ wenige Windungen aufweist und zur Kühlung von Wasser durchflossen wird. Der ganze Ofen ist schwenkbar in einem Rahmen angeordnet und wird beim Gießen um 180° gekippt.

Ähnliche Konstruktionen werden von ADCOCK (*5, 6*), PEARSON und BAKER (*725*) und SUTTON und MC KINLEY (*907*) beschrieben.

In Öfen dieser Bauart lassen sich mit einer zugeführten Hochfrequenzleistung von 10 kVA bei einem Ofeninhalt von 100 cm³ Temperaturen um 3000° C, bei 500 cm³ 2500° und bei 3000 cm³ 1800° C aufrechterhalten. Die erforderliche Hochfrequenzleistung wird fast ausschließlich durch Röhrensender erzeugt, deren optimale Frequenz den Verhältnissen leicht angepaßt werden kann. SPEISER, ZIEGLER und JOHNSTON (*880*) beschreiben einen Apparat, mit dem

die in einem Induktionsofen erzeugte Temperatur konstant gehalten werden kann. Dies geschieht in der Weise, daß in Reihe mit der Primärspule des Ofens ein Variometer geschaltet wird, dessen Induktivität etwa $^1/_3$ der Gesamtinduktivität beträgt und aus zwei gegeneinandergeschalteten Zylinderspulen aus 6 mm Kupferrohr mit Wasserkühlung besteht. In Abhängigkeit von der Ofentemperatur wird das Variometer durch einen kleinen Verstellmotor verdreht und damit der Spulenstrom stetig auf den Sollwert geregelt.

Von SHIPP (*851*) wird ein kleiner Hochfrequenzgenerator beschrieben, der zum Betrieb eines Induktionsofens von etwa 20 W Leistung oder auch zum Ausheizen von Hochvakuumapparaturen geeignet ist. Dieser enthält einen COLPITS-Oszillator, dessen Schwingspule, die gleichzeitig die Induktionsspule für den Ofen darstellt, durch koaxiale Kabel von einigen Metern Länge angeschlossen werden kann. Der Wirkungsgrad dieses Ofens ist relativ hoch und wird mit 20% angegeben.

Eine völlig neue Methode zum Schmelzen von Metallen ohne Verwendung eines Tiegels wurde von OKRESS, WROUGHTON, COMENETZ, BRACE und KELLY (*703*) beschrieben. Diese besteht darin, die zu erhitzende Metallprobe in einer geeigneten Spulenanordnung infolge elektromagnetischer Abstoßungskräfte schwebend zu halten und zu schmelzen. Zu diesem Zweck dient der in Abb. 491 dargestellte Schwingungskreis, der aus den beiden Wicklungen L_1 und L_2 und einem Kondensator C beträchtlicher Kapazität besteht und in Resonanz bei einer Frequenz von etwa 10 kHz von einem Tonfrequenzgenerator G betrieben wird. Der komplexe Widerstand des Parallelschwingkreises

$$\mathfrak{R} = \frac{\dfrac{R + i\omega L}{i\omega C}}{R + i\omega L + \dfrac{1}{i\omega C}} \tag{8/5}$$

erreicht für die Resonanzfrequenz $\omega_r = \dfrac{1}{\sqrt{L \cdot C}}$ den Maximalwert

$$\mathfrak{R}_r = \frac{L}{CR} - i\sqrt{\frac{L}{C}}, \tag{8/6}$$

dessen zweites Glied um so eher zu vernachlässigen ist, je geringer die Dämpfung $D = R\sqrt{\dfrac{C}{L}}$ des Kreises ist. Wie sich leicht nachweisen läßt, beträgt im Resonanzfall das Verhältnis von Schwingkreisstrom I_L und Erregerstrom I, der vom Generator geliefert werden muß,

$$\frac{I_L}{I} = \frac{1}{D} = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}}. \tag{8/7}$$

In der praktischen Ausführung konnten mit Kupferrohren als Wicklung und verlustarmen Kondensatoren Kreisgüten von 30, d.h. mit einem Erregerstrom von 30 A Spulenströme von fast 1000 A erreicht werden.

Durch das relativ starke hochfrequente Magnetfeld der beiden im Gegensinn miteinander verbundenen Spulen werden in der Metallprobe P, die zwischen L_1 und L_2 eingebracht wird, starke Wirbelströme induziert und in Wechselwirkung mit dem gesamten Magnetfeld abstoßende Kräfte auf P erzeugt. Diese hängen von den Abmessungen und dem elektrischen Widerstand der Probe ab und halten diese bei geeigneter Spulenanordnung in einem stabilen *Schwebezustand.* Die untere Wicklung besitzt die Form eines flachen Kegels, während die obere Spule eben ist; beide Wicklungen bestehen aus 7 Windungen von versilbertem Kupferrohr, das zur Kühlung von Wasser durchströmt wird. Die Doppelspule ist an den Zuleitungen vakuumdicht durch den Metallteller einer Vakuumapparatur geführt, die auf 10^{-5} Torr ausgepumpt werden kann.

Die mit dieser Anordnung durchgeführten Versuche bewiesen, daß die Metalle Al, Ag, Cu, Ti, Mo und Messing in Form von Kugeln mit etwa 20 bis 30 mm Durchmesser im Schwebezustand gehalten und erhitzt werden konnten. Eine Probe von 10 g Al konnte im geschmolzenen Zustand etwa 1 Minute im Vakuum gehalten werden; Ag zerfiel sofort während des Schmelzens in einzelne Tropfen.

Die theoretische Behandlung dieser Methode zeigt, daß bei Verwendung eines 10 kHz-Generators mit 50 kVA Blindleistung Chargen von der Größenordnung 1 kg stabil gehalten werden könnten. Die augenfälligen Vorteile dieser elektromagnetischen Schwebeanordnung sind folgende:

1. Die Metallproben kommen während des Erhitzens mit keinem Tiegel oder Behälter in Berührung;
2. der Schmelzvorgang kann im Hochvakuum durchgeführt werden, wobei flüchtige Verunreinigungen abgepumpt werden;
3. die Schmelze wird elektromagnetisch durchgemischt;
4. die Probe kann auch aus Metallpulver bestehen, das mit einem geeigneten Bindemittel vermischt wird;
5. in derselben Weise können Legierungen erschmolzen und während des Schmelzens die Zusammensetzung geändert werden.

Auch für die Verdampfung von Metallen im Vakuum läßt sich nach PICARD und JOY (*731*) an Stelle der Widerstandsheizung in einem Wolframschiffchen die Hochfrequenzheizung anwenden. Es wird die Einrichtung eines Verdampfers mit einem 1-kW-Sender näher beschrieben.

8.43 *Beheizung durch dielektrische Verluste*

In Sonderfällen lassen sich die in einem unvollkommenen Dielektrikum auftretenden dielektrischen Verluste ausnutzen, um einen elektrisch nichtleitenden Körper homogen zu erhitzen. Bezeichnet man mit $\operatorname{tg}\delta$ den *Verlustfaktor* des Materials, so beträgt der Energieverlust in einem Kondensator der Kapazität C

$$N = U^2 \omega C \operatorname{tg}\delta, \qquad (8/8)$$

wenn eine Wechselspannung U der Kreisfrequenz ω angelegt wird. Da, wie aus Tabelle 117 hervorgeht, der Verlustwinkel vielfach nur wenig von der Frequenz

abhängt, läßt sich bei sehr hohen Frequenzen und großen Spannungen eine merkliche Energiezufuhr erreichen.

Tabelle 117 Verlustfaktor (tg · 10³) bei Zimmertemperatur

Material	50 Hz	800 Hz	1 MHz
Glas	—	10–25	0,5–13
Glimmer	0,3–1,5	0,1–1	1,7
Kautschuk	3–7	7,5	6–13
Keramische Stoffe	1–1,5	1,0	0,2–0,5
Phenoplaste	100–300	100–500	5–100
Porzellan	—	11–14	13
Celluloid	50–150	26–33	50

Rew und Godding (*771*) haben für die Messung der thermischen Ausdehnung von *Sandproben* einen „dielektrischen Ofen“ konstruiert, der bei 100 MHz eine Leistung von 4–5 kW abgeben konnte. Das in Abb. 492 dargestellte Schaltbild läßt zwei UKW-Trioden E_1 und E_2 erkennen, die anodenseitig durch eine

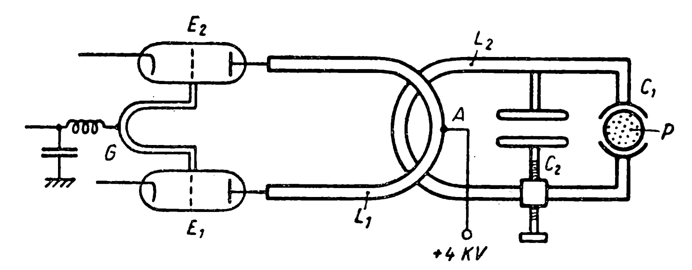


Abb. 492 Erwärmung durch dielektrische Verluste

verkürzte $\frac{\lambda}{4}$-Leitung L_1 belastet sind. Die Anodenspannung von 4 kV wird symmetrisch bei A, die Gitterspannung über eine UKW-Drossel bei G zugeführt. Der Belastungskreis L_2 besteht ähnlich wie L_1 aus einem Kupferrohr, an dessen Enden die gebogenen Platten des Kondensators C_1 befestigt sind, welche die Probe P umfassen. Zum Nachstimmen des Sekundärkreises dient ein Luftkondensator C_2, dessen Platten verstellt werden können. Die maximal mit der angegebenen HF-Leistung erreichte Temperatur der Sandprobe von etwa 10 mm Durchmesser lag bei 1000°C. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die Verlustwärme homogen im Material erzeugt wird und daher keine merklichen Temperaturgradienten auftreten können.

8.44 *Hohe Temperaturen durch Gasentladung*

Für die Erzeugung sehr hoher Temperaturen kommen elektrische Lichtbogenöfen in Frage, die Spannungen zwischen 30 und 80 V erfordern und zum Schmelzen kleiner Proben bis zu 20 cm³ Stromstärken zwischen 50 und 200 A

benötigen. In den *Strahlungsöfen* wird der Lichtbogen oberhalb des Schmelzgutes zwischen zwei Kohleelektroden erzeugt und dieses lediglich der Strahlungswärme des Bogens ausgesetzt. Die *direkte Lichtbogenheizung* wird zum Niederschmelzen von Metallen benutzt, wobei der Bogen zwischen der Kohle- oder Graphitelektrode und der Schmelze brennt. Durch ein Magnetfeld kann der Lichtbogen zu einer örtlich wirksamen Stichflamme ausgezogen und auf die Schmelze gerichtet werden.

SIMMONS, GREENRIDGE und EASTWOOD (*855*) beschreiben einen Lichtbogenofen zum Schmelzen von *Titan* zwischen wassergekühlten Kupfer- und Wolframelektroden. Der Schmelzprozeß wird unter Argon in einem wassergekühlten Behälter aus Kupfer durchgeführt, da Titan von Kupfer nicht merklich verunreinigt wird.

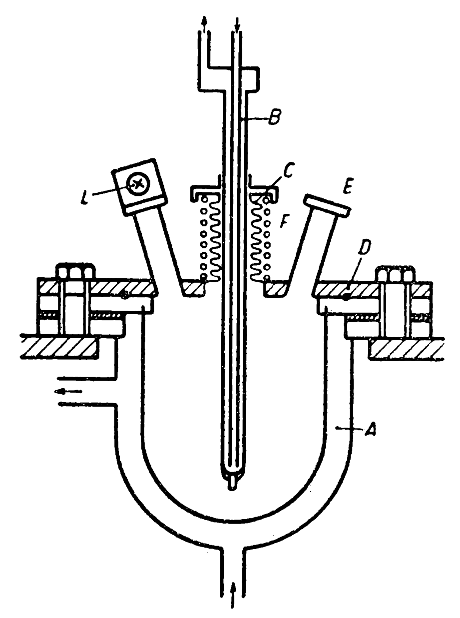


Abb. 493 Lichtbogenofen zum Schmelzen von Molybdän

Das Schmelzen und Gießen von *Molybdän* und *Wolfram* kann nur in Lichtbogenöfen ausgeführt werden. In Abb. 493 ist der von PARKE und HAM (*716*) zum Schmelzen von *Molybdän* konstruierte Vakuumlichtbogenofen dargestellt. Das wassergekühlte, halbkugelige Kupfergefäß *A* dient als positive Elektrode, in der sich das Schmelzgut befindet. Die negative Elektrode *B* besteht aus einem Wolframstift, der an einem Doppelrohr aus Kupfer befestigt und ebenfalls wassergekühlt ist. Um diese Elektrode im Deckel *D* des Ofens bewegen zu können, wird *B* vakuumdicht durch einen flexiblen Metallschlauch *C* eingeführt, der durch eine Stahlfeder *F* verstärkt wird. Die beiden Teile des Ofens werden durch „Keromet“ elektrisch voneinander isoliert und durch Ringe abgedichtet. Das Ofeninnere wird durch einen Beleuchtungsansatz *L* erhellt und durch das

Fenster E beobachtet, solange der Bogen noch nicht gezündet ist. Während des Betriebs wird E durch eine Blauglasscheibe abgedeckt.

Neuerdings wurde von COBINE und WILBUR (*157*, *158*) eine *Elektronenfackel* entwickelt, die von einem 5-kW-Magnetron bei einer Frequenz von 915 MHz betrieben wird. Die Fackel besteht aus zwei konzentrischen Rohren, von denen das innere wassergekühlt wird; zu diesem Zweck besitzt sie am geerdeten Ende einen kurzgeschlossenen $\frac{\lambda}{4}$-Abschnitt. Das zwischen den beiden Rohrelektroden strömende Gas wird vor der Düse des Brenners durch ein Teflonsieb geleitet, um eine gleichmäßig brennende Flamme zu erhalten. Die HF-Entladung wird durch Berühren der Innenelektrode mit einem isolierten Kohlestäbchen gezündet und brennt dann mit großer Gleichmäßigkeit. Wird der Fackel ein mehratomiges Gas, wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd oder Sauerstoff zugeführt, so entwickelt die blendend helle Flamme eine große Hitze, in der dünne Wolframstäbe (3370°C) geschmolzen werden können. Die an erhitzten Gegenständen entwickelte hohe Temperatur ist in erster Linie auf die Assoziationswärme der durch die Entladung dissoziierten Gasmoleküle zurückzuführen. Die vom Gas in Form ionisierter Atome und dissoziierter Moleküle absorbierte Energie stammt aus dem elektromagnetischen Feld, in dem freie Elektronen Stoßprozesse ausführen. Werden einatomige Gase zugeführt, so wird bedeutend weniger Hitze entwickelt. Die Elektronentemperaturen der Fackel werden aus spektroskopischen Messungen zu 10^5 °K geschätzt. Um erodierende Wirkungen des Brennflecks zu verhindern, wird die Brenndüse aus Molybdän oder Wolfram hergestellt. Die Elektronenfackel eignet sich für spezielle Aufgaben, bei denen weder Wasserdampf noch explosible Gasgemische anwesend sein dürfen, und für elektrochemische Anwendungen, da sie mehratomiges Gas bei tieferen Temperaturen als der Lichtbogen dissoziiert.

8.45 *Erhitzung durch Elektronenstrahlen (782)*

Kleine Metallproben, die in einem Hochvakuumentladungsrohr als Anode wirken und von einem gebündelten Elektronenstrahl großer Intensität getroffen werden, lassen sich auf sehr hohe Temperaturen bringen. Die früher hierzu benutzten Hohlkathoden, wie im Kathodenstrahlofen nach TIEDE und BIRNBRÄUER (*926*), werden heute durch großflächige, hochemittierende Oxydkathoden ersetzt, die elektronenoptisch auf das zu bestrahlende Präparat abgebildet werden. Da die Heizquelle mit dem Schmelzgut nicht in Berührung ist, sind die maximal erreichbaren Temperaturen im wesentlichen nur durch die Verluste durch Strahlung, Sekundäremission und Verdampfung des Materials beschränkt. Wolfram- und Molybdänstäbchen lassen sich mit diesem Verfahren in kurzer Zeit niederschmelzen. Geeignete Apparaturen werden von O'BRYAN (*701*) und HULTGREN (*442*) beschrieben.

8.46 *Elektrische Drahtexplosionen*

Außerordentlich hohe Temperaturen, wenn auch nur für einige μs, lassen sich erzielen, wenn man dünne Drähte durch eine starke Kondensatorentladung explosionsartig zerstäubt. Aus spektroskopischen Beobachtungen glaubt man,

auf Temperaturen von 20000° K schließen zu können. Einschlägige Angaben sind den Arbeiten von ANDERSON und SMITH (*18*), BEHRENS (*51*) und VAUDET (*945*) zu entnehmen.

8.47 *Konstanthaltung hoher Temperaturen*

Die Regelung von Hochtemperaturöfen bietet einige zusätzliche Schwierigkeiten, die in Ergänzung zu § 1.8 kurz behandelt werden sollen. Sie beruhen auf der geringeren Meßgenauigkeit bei höheren Temperaturen, auf langsam stattfindenden Änderungen der Betriebsdaten von Ofen und Thermometer und schließlich den zu regelnden relativ hohen elektrischen Leistungen.

Als Temperaturfühler kommen in diesem Bereich sowohl Widerstandsthermometer als auch Platin-Platin-Rhodium-Thermoelemente in Betracht. Das von ROSEBURY (*799*) beschriebene Platinwiderstandsthermometer wird in einer mit Wechselspannung gespeisten WHEATSTONE-Brücke verwendet, die

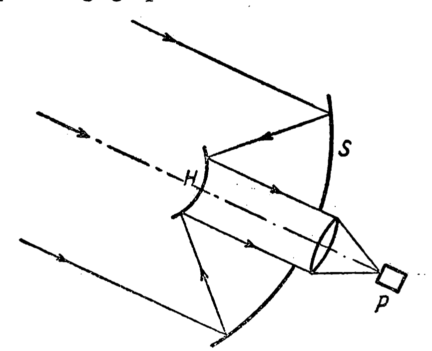


Abb. 494 Sonnenofen nach STRAUBEL

als Nullinstrument einen Röhrenverstärker enthält. Durch den Verstärkerausgang wird über ein Relais direkt die Heizleistung geschaltet oder ein Verstellmotor betätigt.

Drahtöfen mit Heizwicklungen aus *Platin* oder *Nickel* (bei weniger hohen Temperaturen) lassen sich mit großer Genauigkeit dadurch regeln, daß die Heizwicklung selbst in eine WHEATSTONE-Brücke gelegt wird und als Widerstandsthermometer wirkt. Geeignete Schaltungen sind von REYNOLDS (*772*) und EUBANK (*256*) angegeben worden, wobei eine Genauigkeit von 0,1 bis 1° bei einer Temperatur von 1000 bis 1500°C erreicht werden kann.

SCHNEIDER und HOLLIES (*834*) beschreiben die elektrische Temperaturregelung eines Widerstandsofens von 30 mm Innendurchmesser und 63 cm Länge, der in einem Temperaturbereich von 600 bis 1200°C auf ± 0,05°C konstant gehalten werden soll. Zu diesem Zweck wird auf das Heizrohr aus *Alundum* ein mehrgängiges Gewinde geschnitten, in das die bifilare Heizwicklung aus Platin mit 10% Rhodium und ein Thermometer aus reinem Platin gewickelt werden. Die Meßwicklung liegt in einer Widerstandsmeßbrücke, deren Nullgalvanometer bei einem Ausschlag über eine Photozelle ein Relais betätigt, das einen im Heizkreis liegenden Widerstand kurzschließt. Bei 1000° Betriebs-

temperatur zeigt der Platinwiderstand eine Abnahme von 0,2°C pro Stunde, die auf eine langsame Rekristallisation zurückgeführt wird.

Todd (*928*) verwendet zur Konstanthaltung von Temperaturen bis zu 2500°C auf 1% über längere Zeit eine Vakuumphotozelle mit geeignetem Filter, deren Strom nach Verstärkung und Kompensation zur Regelung des Heizstromes benutzt wird.

Soll die Temperatur eines Ofens mit geringer Wärmekapazität in vorgeschriebener Geschwindigkeit automatisch geregelt werden, so kann man nach Ball und Adams (*35*) einen praktisch stufenlos zu verändernden Regeltransformator zur Speisung der Heizwicklung benutzen.

8.5 Strahlungsöfen

Für spezielle Anwendungen lassen sich sehr hohe Temperaturen im Hochvakuum durch Ausnutzung der Sonnenwärme oder eines künstlichen starken Strahlers erzielen. Diese bereits vor fast 300 Jahren erstmals zum Schmelzen von Porzellan bzw. eines Diamanten angewandte Methode wird in jüngster Zeit wieder aufgegriffen.

Die ersten von H. Straubel (*899*) im Jahre 1921 durchgeführten Versuche mit einem Scheinwerferspiegel von 2 m Durchmesser und 86 cm Brennweite (s. Abb. 494) lieferten bereits Temperaturen um 4000°C und brachten eine Eisenstange von 8 mm Durchmesser innerhalb von einigen Sekunden zum Schmelzen. Die Anlage war so gestaltet, daß das Strahlenbündel durch einen Hilfsspiegel H von 30 cm Durchmesser in eine kreisförmige Öffnung des Hauptspiegels S hineinreflektiert und zur weiteren Sammlung eine kurzbrennweitige Linse L von 30 cm Durchmesser verwendet wurde. Das zu schmelzende Präparat P befand sich in einer Vakuumglocke, die sich nur wenig erwärmte. Die Spiegelanlage war um senkrechte und waagerechte Achsen schwenkbar und wurde automatisch der Sonne nachgestellt. Zu diesem Zweck wurde parallel zur Spiegelachse eine langbrennweitige Linse montiert, die ein Abbild der Sonne zwischen vier gekreuzte Bimetallstreifen entwarf. Diese Streifen waren mit Kontakten ausgerüstet und steuerten über zwei Relais je einen Motor für die Horizontal- und Vertikalbewegung. Eine zweite Anlage arbeitete mit festmontiertem, nach unten gerichtetem Hohlspiegel und einem Planspiegel von 2,5 m Durchmesser, der automatisch nachgestellt wurde und das Strahlenbündel senkrecht nach oben in die Spiegelöffnung warf. Mit diesem Aufbau konnten in kurzer Zeit Zylinder niedergeschmolzen werden, die aus Pulver von TO_2, ZrO_2, Al_2O_3 gepreßt waren.

Conn (*163*) hat in einem zusammenfassenden Artikel über die in letzter Zeit gebauten Sonnenöfen berichtet und die dabei zu berücksichtigenden Gesichtspunkte diskutiert. Parabolspiegel mit *Vorderverspiegelung* aus aufgedampftem Aluminium oder Silber müssen zum Schutz mit vakuumaufgedampften SiO_2-Schichten bedeckt werden. Glasspiegel mit *Rückverspiegelung* bieten zwar dem Belag guten Schutz, weisen aber Verluste bis 25% auf, weil das von der Vorderfläche reflektierte Bild nicht mit dem von der rückwärtigen Fläche zusammenfällt. Die von Straubel konstruierten „*R*-Spiegel“ von Zeiss, Jena, besitzen als erste Fläche ein Paraboloid; die zweite Fläche ist nichtsphärisch.

Diese Kombination besitzt für achsenparallel einfallende Strahlen trotz zweimaliger Brechung an der Vorderfläche und einmaliger Reflexion an der Hinterfläche einen genauen Fokus und gibt extrem hohe Öffnungsverhältnisse von 2 : 1 bis 5 : 1.

TROMBE (*934*) entwarf eine Versuchsanlage mit einer Energieaufnahme von 75 kW, deren Spiegel bei 10,7 m Durchmesser und 6,0 m Brennweite aus 3500 Planspiegeln bestand, die bei nur 1,5 mm Dicke durchgebogen und zu *einem* Parabolspiegel vereinigt wurden. TROMBE, FOËX und BLANCHETAIS (*935*) berichten über Sonnenöfen von 3 m² Gesamtoberfläche mit horizontaler Achse, die auf Öfen aus feuerfestem Ton gerichtet werden und etwa 2 kW leisten. In den Öfen von 150, 300 und 1000 cm³ Fassungsvermögen konnten Temperaturen von 2600°C im kleinsten, 1070°C im größten erzeugt werden. Mit einem Ofen von 300 cm³ Fassungsvermögen konnte ohne weiteres eine homogene Eisenmasse von 1 kg geschmolzen werden.

Zur Temperaturmessung werden optische Pyrometer (s. § 1.53) mit vorgeschalteten geeichten Filtern oberhalb von 1700°C verwendet.

Von POWELL (*745*) und LEEMANS und KOMPINER (*591*) werden Anlagen beschrieben, die aus einer Glühlampe (750 W) und einem Ellipsoidalspiegel bestehen, und durch Abbildung der Lichtquelle kleine Gegenstände in Vakuumgefäßen bis auf 1000°C erhitzen.

In Tabelle 118 sind Angaben über einige Sonnenöfen gemacht, die an verschiedenen Orten zu Versuchszwecken aufgebaut sind.

Tabelle 118 Beispiele ausgeführter Sonnenöfen

Aufstellungsort	Material des Spiegels	refl. Schicht	Öffnung cm	Brennweite cm	Sonnenbildchen cm
Kansas City I	Kupfer	Rh	150	65	6,1
Kansas City II	Kupfer	Rh	150	66	6,2
Jena I	Glas	Ag	175	90	8,4
Jena II	Glas	Ag	200	86	8,0
Jena III	Glas	Ag	200	86	8,0
Meudon	Glas	Ag	200	85	7,9
Mont Louis I	Glas	Ag	200	85	7,9
Kansas City III	Aluminium	Al	300	86	8,1
Kansas City IV	Aluminium	Al	300	86	8,1
Mont Louis II	Glas (3500 Pl.)	Ag	1070	600	55,8

Es gibt sicherlich eine Reihe sehr interessanter Aufgaben, die mit Hilfe von Sonnenöfen ausgeführt werden können, zu denen die Physik der Silikate, Boride, Karbide und Nitride, die Untersuchung der thermischen Eigenschaften fester Stoffe, Züchtung von Einkristallen und Probleme der Temperatur- und Strahlungsmessung gehören. Allerdings hängt die Leistungsfähigkeit solcher Anlagen von der Wahl des Aufstellungsortes stark ab, von dem gute Durchlässigkeit, Ruhe und Homogenität der Atmosphäre verlangt werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Abel, N., Redlich, und Lengyel, Z. phys. Chem. 132 (1928) 189
2. Abraham, B.M., Osborne, D.W., und Weinstock, B., Phys. Rev. (2) 80 (1950) 366
3. Ackeret, J., und Keller, C., Z. VDI 85 (1941) 491
4. Ackermann, G., Forschg. Ing.-Wes. 3 (1932) 42
5. Adcock, F., J. Iron Steel Inst. 124 (1931) 99
6. Adcock, F., J. Iron Steel Inst. 135 (1937) 281
7. Adcock, D.S., und Mc Glashan, M.L., Proc. Roy. Soc. 226 (1954) 266
8. Ahlberg, J.E., Estermann, I., und Lundberg, W.O., Rev. sci. Instr. 8 (1937) 422
9. Aiken, N., Carter und Philips, Rev. sci. Instr. 17 (1946) 877
10. Aitken, P.B., Boxall, H.L., und Cook, L.G., Rev. sci. Instr. 25 (1954) 967
11. Alers, P.B., Spohr, D.A., und Webber, R.T., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 453
12. Allen, J.F., und Mendoza, E., Proc. Cambridge Phil. Soc. 44 (1948) 280
13. Almquist, E., Allen, K.W., und Sanders, J.H., Rev. sci. Instr. 26 (1955) 649
14. Altenkirch, E., „Kältetechnik“ in Lehrbch. d. Tech. Phys. Bd. 1, Leipzig 1924
15. Ambler, E., 8. Int. Congr. of refrigeration (1952) 1
16. Ambler, E., und Hudson, R.P., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 605
17. Ambler, E., und Kurti, N., Phil. Mag. XLIII (1952) 1307
18. Anderson, J.A., und Smith, S., Astrophys. J. 64 (1926) 295
19. Andrew, E.R., J. sci. Instr. 25 (1948) 416
20. Andrew, A., Jeppson, M.R., und Yockey, H.P., Phys. Rev. 86 (1952) 643
21. Andrews, H.L., Rev. sci. Instr. 14 (1943) 276
22. Andrews, D., Milton, J., und Desorbo, W., J. Opt. Soc. Am. 36 (1946) 518
23. Andrews, F.A., Webber, R.T., und Spohr, D.A., Phys. Rev. 84 (1951) 994
24. Andronikaschwili, E.L., Abh. Sowj. Phys. Folge 1 (1951) 141
25. Andur, J., und Glick, C., Rev. sci. Instr. 16 (1945) 117
26. Angerer, E. v., und Funk, H., Phys. chem. B. 20 (1933) 368
27. Apblett, W.R., und Pellini, W.S., Trans. Amer. Soc. Metals 44 (1952) 1200
28. Arnulf, A., Rev. d'Opt. 3 (1924) 270
29. Arsem, W.C., Trans. Amer. Electrochem. Soc. 9 (1906) 153
30. Ashmead, J., Proc. phys. Soc. 63 (1950) 504
31. Aston, J.G., Temp. Symp. New York (1941) 219
32. Aston, J.G., Mastrangelo, S.V.R., und Tykodi, R.J., J. Chem. Phys. 23 (1955) 1633

33. Babiskin, J., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 941
34. Bachmann, H., „Tafeln über Abkühlungsvorgänge einfacher Körper“, Berlin 1938
35. Ball, J.G., und Adams, E.T., J. sci. Instr. 28 (1951) 47
36. Ballard, St. S., McCarthy, K.A., und Davis, W.C., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 905
37. Balls, L., Nature 152 (1943) 389
38. Balluffi, R.W., und Seigle, L.L., J. appl. Phys. 25 (1954) 607
39. Barber, C.R., Proc. phys. Soc. 63 (1950) 492
40. Basinski, Z.S., Hume-Rothery, W., und Sutton, A.L., Proc. roy. Soc. (A) 229 (1955) 459
41. Bauer, G., Phys. Z. 44 (1943) 53

42. BAXTER, H.W., Nature 153 (1944) 316
43. BAYER, F., „Die chemische Analyse“, Bd.39, Stuttgart 1941
44. BEAKLEY, W.R., J. sci. Instr. 31 (1954) 259
45. BEATTIE, J.A., Temp. Symp. N.Y. (1941) 74
46. BEATTIE, J.A., JACOBUS, D.D., und GAINES, J.M. jr., Proc. Am. Acad. Arts Sci. 66 (1930–31) 167
47. BECKER, E.W., Z. Naturforschg. 2a (1947) 441, 447
48. BECKER, K., Z. Phys. 40 (1927) 37; 41 (1928) 481
49. BECKER, R., „Theorie d. Elektrizität, Bd.II“, Leipz. 1948
50. BEHAR, M.F., Temp. Symp. New York (1941) 344
51. BEHRENS, W., Diss. Hannover 1935
52. BEKKEDAHL, N., Bur. Stand. J. Res. 43 (1949) 145
53. BENFORD, F., LLOYD, G.P., und SCHWARZ, S., J. Opt. Soc. Amer. 38 (1948) 445
54. BENNETT, L. A., und VINES, R.G., J. chem. Phys. 23 (1955) 1587
55. BENZIE, R.J., und COOKE, A.H., Proc. Phys. Soc. LXIII (1949) 201; 213
56. BERGENLID, U., HILL, R.W., WEBB, F.J., und WILKS, J., Phil. Mag. 45 (1954) 851
57. BERGMANN, L., Z. techn. Phys. 13 (1932) 568
58. BERMAN, R., Phys. Rev. (2) 76 (1949) 315
59. BERMAN, R., Phil. Mag. 42 (1951) 642
60. BERMAN, R., Proc. roy. Soc. (1951) 90
61. BERMAN, R., Advanc. Phys. 2 (1953) 103
62. BERMAN, R., Inst. Int. du Froid (1952)
63. BERMAN, R., Proc. phys. Soc. 65 (1952) 1029
64. BERMAN, R., und POULTER, J., Phil. Mag. XLIII (1952) 1047
65. BE MAN, R., SCHNEIDMESSER, B., und TIRMIZI, S.M.A., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 456
66. BERMAN, R., SIMON, F.E., und ZIMAN, J.M., Proc. roy. Soc. (A) 220 (1953) 171
67. BERMAN, R., und SWENSON, C.A., Phys. Rev. (2) 95 (1954) 311
68. BEVER, M.B., Mod. Res. Tech. in Phys. Metall. (1953) 278; Trans. A.S.M. 45A (1953) 278
69. BEYERLE, K., GROTH, W., HARTECK, P., und JENSEN, H., Chem.-Ing.-Tech. Beiheft Nr. 59 (1950)
70. BIJL, D., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 445
71. BIJL, D., und PULLAN, H., Physica 21 (1955) 285
72. BIJL, D., und PULLAN, H., Phil. Mag. 45 (1954) 290
73. BILLING, K., CHEIDE und BAHR, Rev. sci. Instr. 18 (1947) 429
74. BINGEL, J., Arch. Metallkde. 3 (1949) 422
75. BIONDI, M.A., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 535
76. BIRCH, F., Rev. sci. Instr. 10 (1939) 137
77. BIRNBAUM, G., und CHATTERJEE, S.K., J. appl. Phys. 23 (1952) 220
78. BITTER, F., Rev. sci. Instr. 7 (1936) 479, 483
79. BITTER, F., und REED, F.E., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 171
80. BLACKETT, P.M.S., HENRY, P.S.H., und RIDEAL, E.K., Proc. roy. Soc. (A) 126 (1930) 319
81. BLACKMAN, M., in FLÜGGE, S., Hdbch. d. Phys. Bd.VII/1, Berl. Göttg. Heidelbg., 1955
82. BLAISDELL, B.E., und KAYE, J., Temp. Symp. N.Y. (1941) 127
83. BLANCHARD, N., und BITTNER, Rev. sci. Instr. 9 (1942)
84. BLEANEY, B., und HULL, R.A., Proc. roy. Soc. Lond. (A) 178 (1941) 74
85. BLEANEY, B., und SIMON, F., Trans. Farad, Soc. 35 (1939) 1205
86. BLEYLE, G.A., HINCKLEY, R.B., und JEWETT, G.L., J. Amer. Rocket Soc. 24 (1954) 297

87. BOCK, H., Ann. Phys. 6. 8 (1950) 134
88. BOCKSTAHLER, L. J., und PLUMB, H., Phys. Rev. (2) 76 (1949) 166
89. BOER, J. DE, Diss. Leiden 1935
90. BOER, J. DE, und LUNBECK, R., Physica 14 (1948) 510
91. BOLE, G.A., Temp. Symp. N.Y. (1941) 988
92. BONFIGLIOLI, G., und MONTALENTI, G., J. appl. Phys. 22 (1951) 1089
93. BONGARDS, H., „Feuchtigkeitsmessung", Berl.-Münch. 1926
94. BOORSE, H. A., BERMAN, A., WORLEY, R. C., und ZEMANSKY, M.W., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 499
95. BORELIUS, G., KEESOM, W.H., JOHANNSON, C.H., und LINDE, J.O., Comm. Leiden 217e (1932)
96. BOSANQUET, C.H., und ARIS, R., Brit. J. Appl. Phys. 5 (1954) 252
97. BOSCH, M. TEN, „Die Wärmeübertragung" 3. Aufl., Berlin 1936
98. BOŠNJAKOVIĆ, F., „Technische Thermodynamik", Bd. 1 und 2, 3. Aufl. Dresd. und Leipz. 1954
99. BOURBO, P., und ISCHKIN, I., Phys. Z. d. Sowj. Un. 10 (1936) 271
100. BOWERS, R., Proc. phys. Soc. A 65 (1952) 511
101. BRACKBILL, C.E., MCKINSTRY, H.A., und HUMMEL, F.A., J. Amer. Cer. Soc. 34 (1951) 107
102. BRADLEY, W.P., und HALE, C.F., Phys. Rev. 29 (1909) 258
103. BRAUCKHOFF, H., Arch. Tech. Mess. 171 (1950) V 1283–10
104. BRENNER, B., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1281
105. BREWER, A.W., CWILONG, B., und DOBSON, G.M.B., Proc. Phys. Soc. 60 (1948) 52
106. BRIGGS, H., Proc. roy. Soc. Lond. 100 (1922) 88
107. BRILLISENTOW, N.A., LINKOW, W. J., und STRELKOW, P.G., J. techn. Phys. USSR 20 (1950) 334
108. BRISSAUD, L., Chim. Analyt. 33 (1951) 159
109. BROCMAN, F., J. opt. Soc. Am. 36 (1946) 32
110. BRODHUN, E., und HOFFMANN, F., Z. Phys. 37 (1926) 137
111. BRODLEY, J., Refrig. Eng. 45 (1943) 337
112. BROERSMA, S., Rev. sci. Instr. 24 (1953) 993
113. BROOKS, F.A., BARBEE, C.E., KEPNER, R.A., und LORENZEN, C. jr., Temp. Symp. N.Y. (1941) 629
114. BROUTY, J., und CALVET, E., C. R. Acad. Sci. 239 (1954) 672
115. BROWN, W. J., J. sci. Instr. 31 (1954) 469
116. BROWN, A., ZEMANSKY, M.W., und BOORSE, H.A., Phys. Rev. 86 (1952) 627
117. BROWN, A., ZEMANSKY, M.W., und BOORSE, H.A., Phys. Rev. 92 (1953) 52
118. BROWN, A., ZEMANSKY, M.W., und BOORSE, H.A., Phys. Rev. 84 (1951) 1050
119. BRUNNER, W., Dtsch. Kraftf.-Forsch. H.2 (1938)
120. BUCKINGHAM, M. J., und SCHAFROTH, M.R., Proc. phys. Soc. Lond. 67 (1954) 828
121. BUERSCHAPER, R.A., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 996
122. BURDICK, M.D., ZWEIG, B., und MORELAND, R.E., Bur. Stand. J. Res. 47 (1951) 35
123. BURGESS, G.K., Bur. Stand. J. Res. 1 (1928) 635
124. BURGESS, G.K., und LE CHATELIER, H., „Die Messung hoher Temperaturen", Berlin 1913
125. BUSSE, J., Temp. Symp. N.Y. (1941) 228

126. CALVET, E., C. R. Acad. Sci. 226 (1948) 1702
127. CALVET, E., C. R. Acad. Sci. 236 (1953) 486
128. CANNON, C.V., und JENKS, G.H., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 236
129. CARLILE, S. J., CHRISTIAN, J.W., und HUME-ROTHERY, W., J. Inst. Met. 76 (1949) 169
130. CARPENTER, L. G., und HARLE, T.F., Proc. phys. Soc. 44 (1932) 383

131. Casimir, H.B.G., Temp. Symp. N.Y. (1941) 760
132. Casimir, H.B.G., „Magnetism and very low temperature“ Lond. Cambridge Univ Press (1940)
133. Casimir, H.B.G., und Haas, W.J. de, Comm. Leid. Nr. 258d (1940); Physica 7 (1940) 70
134. Casimir, H.B.G., und Dupré, F.K., Physica 5 (1938) 507
135. Cath, P.G., und Kamerlingh Onnes, H., Comm. Leid. 156a (1922)
136. Champion, A.R., und Brokaw, G.K., Temp. Symp. N.Y. (1941) 624
137. Charnley, A., Isles, G.L., und Townley, J.R., Proc. roy. Soc. (A) 218 (1953) 133
138. Chester, P.F., und Jones, G.O., Proc. phys. Soc. Lond. (B) 66 (1953) 296
139. Claire, A. le, „Diffusion in Metals“ in Chalmers, B., Progr. in Metal Physics Bd. 4, Lond. 1953
140. Clarke, L.M., und Kingston, R.S.T., Aust. J. appl. Sci. (1950) 172
141. Clark, A.M., Din, F., Robb, J., Michels, A., Wassenaar, T., und Zwietering, Th., Physica 17 (1951) 876
142. Clark, C.W., und Keesom, W.H., Comm. Leid. Nr. 240a (1935); Physica 2 (1935) 1075
143. Clement, J.R., Logan, J.K., und Gaffney, J., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 601
144. Clement, J.R., und Quinnell, E.H., Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. Oxford 1951
145. Clement, J.R., und Quinnell, E.H., Phys. Rev. 92 (1953) 258
146. Clement, J.R., und Quinnell, E.H., Phys. Rev. 85 (1952) 502
147. Clement, J.R., und Quinnell, E.H., Rev. sci. Instr. 23 (1952) 213
148. Clusius, K., Z. ges. Kälte-Ind. 39 (1932) 94
149. Clusius, K., Z. Naturf. 8a (1953) 479
150. Clusius, K., und Dickel, G., Z. phys. Chem. B44 (1939) 379, 451
151. Clusius, K., Goldmann, J., und Perlick, A., Z. Naturforsch. 4a (1949) 424
152. Clusius, K., und Konnertz, F., Z. Naturforsch. 4a (1949) 117
153. Clusius, K., und Losa, C.G., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 290
154. Clusius, K., und Schachinger, L., Z. Naturforschg. 7a (1952) 185
155. Clusius, K., und Schachinger, L., Z. angew. Phys. 4 (1952) 442
156. Clusius, K., und Starke, K., Z. Naturforschg. 4a (1949) 549
157. Cobine, J.D., und Wilbur, D.A., Electronics 24 (1951) 92
158. Cobine, J.D., und Wilbur, D.A., J. appl. Phys. 22 (1951) 835
159. Cohn, W. M., Temp. Symp. N.Y. (1941) 764
160. Collins, S.C., Rev. sci. Instr. 18 (1947) 157; Science 116 (1952) 289
161. Collins, S.C., Rev. sci. Instr. 26 (1955) 671
162. Collins, S.C., Ezekiel, F.D., Sepp, O.W., und Rizika, J.W., Progr. Mass. Inst. Tech. 22 (1955)
163. Conn, W.M., Z. angew. Phys. 6 (1954) 284
164. Cook, R.K., Greenspan, M., und Weissler, P.G., Phys. Rev. (2) 72 (1947) 175
165. Cooke, A.H., in Gorter, „Progr. in Low Temp. Phys.“ Amstd. (1955) 224
166. Cooke, A.H., Rollin, B.V., und Simon, F., Rev. sci. Instr. 9 (1939) 251
167. Cooper, Ch.B., J. chem. Phys. 21 (1953) 777
168. Corak, W.S., und Wexler, A., Rev. sci. Instr. 24 (1953) 994
169. Corruccini, R.J., Bur. Stand. J. Res. 43 (1949) 136
170. Corruccini, R.J., und Shenker, H., J. Res. Nat. Bur. Stand. 50 (1953) 229
171. Cotton, A., Rev. Gen. Electr. 41 (1937) 3, 131
172. Cragoe, C.S., Temp. Symp. N.Y. (1941) 89
173. Craig, D.N., J. Res. Nat. Bur. Stand. 21 (1938) 225
174. Croft, A.J., J. sci. Instr. 30 (1953) 74
175. Croft, A.J., Rev. sci. Instr. 29 (1952) 388

176. CROFT, A. J., FAULKNER, E. A., HATTON, J., und SEYMOUR, E. F., Phil. Mag. 44 (1953) 289
177. CROFT, A. J., und SIMON, F. E., Bull. Comm. IIF, Grenoble (1954) 81
178. CROMMELIN, C. A., Comm. Leid. Suppl. Nr. 45 (1922) 157
179. CROMMELIN, C. A., Comm. Leid. Nr. 60 (1924)
180. CROMMELIN, C. A., und SWALLOW, N., Comm. Leid. Nr. 172a (1924)
181. CRUSSARD, CH., und AUBERTIN, F., C. R. 226 (1948) 75
182. CZERNY, M. Z. Elchem. 36 (1930) 615
183. CZERNY, M., Ann. Phys. 12 (1932) 933

184. DAHL, A. I., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1238
185. DAHL, A. I., und CLEAVES, H. E., Bur. Stand. J. Res. 43 (1949) 513
186. DAHLKE, W., und HETTNER, G., Z. Phys. 117 (1940) 74
187. DANA, L. I., und KAMERLINGH ONNES, H., Comm. Leid. Nr. 129c (1926)
188. DANIELS, J. M., und KURTI, N., Proc. roy. Soc. Lond. A 221 (1954) 243
189. DARBY, J., HATTON, J., und ROLLIN, B. V., Proc. Phys. Soc. (A) 63 (1950) 1179
190. DARBY, J., HATTON, J., ROLLIN, B. V., SEYMOUR, E. F. W., und SILSBEE, H. B., Proc. phys. Soc. 64 (1951) 861
191. DASH, J. G., COOK, D. B., ZEMANSKY, M. W., und BOORSE, H. A., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 936
192. DAUNT, J. G., in GORTER, C. J., Progr. i. Low. Temp. Phys. Amstd. 1955
193. DAUNT, J. G., und HEER, C. V., Phys. Rev. (2) 76 (1949) 985
194. DAUNT, J. G., HEER, C. V., MCMAHON, H. O., REITZEL, J., und SIMON, I., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 362
195. DAUNT, J. G., und JOHNSTON, H. L., Phys. Rev. (2) 72 (1947) 161
196. DAUNT, J. G., und JOHNSTON, H. L., Rev. sci. Instr. 20 (1949) 122
197. DAUNT, J. G., und SMITH, R. S., Rev. Mod. Phys. 26 (1954) 172
198. DAUPHINEE, T. M., Phys. Rev. 87 (1952) 230
199. DAUPHINEE, T. M., MCDONALD, D. K. C., und PRESTON-THOMAS, H., Proc. roy. Soc. A 221 (1954) 267
200. DAVID, H. G., und HAMANN, S. D., Trans. Faraday Soc. 49 (1953) 711
201. DAVIES, D., und THOMAS, N., Phil. Mag. 24 (1937) 600, 713
202. DEBYE, P., Amer. Scientist 32 (1944) 229
203. DEBYE, P., Science in Progress 4 (1947) 150
204. DEBYE, P., Ann. Phys. 81 (1926) 1154
205. DEDMAN, A. J., J. sci. Instr. 21 (1944) 185
206. DEEMTER, J. J. VAN, Appl. sci. Res. Hague 3 (1952) 174
207. DETWILER, D. P., und FAIRBANK, H. A., Phys. Rev. 86 (1952) 574
208. DICKEL, G., Naturwiss. 37 (1950) 164
209. DIESSELHORST, H., Z. Instrkd. 28 (1908) 1
210. DIJK, H. VAN, Comm. Leid. Nr. 228a (1933)
211. DIJK, H. VAN, und AUER, W. U., Comm. Leid. Nr. 267b (1942); Physica (1942) 785
212. DIJK, H. VAN, und DURIEUX, M., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 595
213. DIJK, H. VAN, und KEESOM, W. H., Comm. Leid. Nr. 260b (1940); Physica 7 (1940) 970
214. DIJK, H. VAN, und SHOENBERG, D., Nature 164 (1949) 151
215. DIKE, P. H., „Thermoelectric Thermometry", Philadelphia, Penn. (1954)
216. DINGELACKER, O., Z. angew. Phys. 6 (1954) 538
217. DIXON-LEWIS, G., und WILSON, M. J. G., Trans. Faraday Soc. 47 (1951) 1106
218. DOBBS, E. R., und LUSZCYNSKI, K., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 439
219. DODGE, B. F., und DUNBAR, A., J. Amer. Chem. Soc. 49 (1927) 591
220. DOES DE BYE, J. A. VAN DER, und SCHENK, J., Appl. sci. Res. Hague 3 (1952) 308
221. DOKOUPIL, Z., SOEST, G. VAN, und SWENKER, M. O. P., Comm. Leid. Nr. 297 (1955)

222. DOLECEK, R.L., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 300
223. DOUCET, Y., und CHAUCHEFOIN, P., J. Phys. Rad. 13 (1952) 131 A
224. DOUGLAS, P.E., Proc. phys. Soc. Lond. (B) 67 (1954) 783
225. DUGDALE, J.S., und MACDONALD, D.K.C., Phil. Mag. 45 (1954) 811
226. DUGDALE, J.S., MARTIN, D.L., und PRESTON-THOMAS, H., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 279
227. DUGDALE, J.S., und SIMON, F.E., Proc. roy. Soc. 219 (1953) 291
228. DUNMORE, F.W., Bur. Stand. J. Res. Wash. 20 (1938) 723; 23 (1939) 701; Bull. Amer. Meteor. Soc. 21 (1940) 249
229. DUSEN, G. VAN, J. Amer. Chem. Soc. 47 (1925) 326
230. DUSEN, G. VAN, und SHELTON, N., Bur. Stand. J. Res. 12 (1934) 429
231. EBERT, H., Z. Phys. 35 (1926) 689; 43 (1927) 335
232. EBERT, H., Phys. i. regelm. Ber. 2 (1934) 123; 6 (1938) 47
233. EBERT, H., „Die Wärmeausdehnung fester u. flüssiger Stoffe" (Verfahrens- und Meßkunde, Heft 1, Braunschwg. 1940)
234. EBERT, H., ATM 158 (1948) V 9211–1
235. EBERT, H., Arch. Techn. Mess. (1949) V 9221–1
236. EBERT, H., Z. angew. Phys. 1 (1949) 487
237. EBERT, H., und PFEIFFER, A., Z. Phys. 46 (1928) 420
238. ECKARDT, A., und NITSCHE, K., Exp. Tech. Phys. 2 (1954) 1
239. ECKER, P. G., BLUM, J., und HIATT, C.W., Rev. sci. Instr. 20 (1949) 799
240. ECKERT, E., Z. VDI 84 (1940) 813
241. EDER, F.X., „Einführung in die Physik der tiefen Temperaturen", Berlin 1955
242. EDER, F.X., Kältetch. 9 (1957)
243. EDER, F.X., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 356
244. EDER, F.X., BERNDT, H., und KOEPPE, W., Exp. Tech. Phys. 4 (1956) 138
245. EDER, F.X., und DRIESCHER, H., Exp. Tech. Phys. 1 (1953) 31
246. ENDT, P.M., Physica 16 (1950) 481
247. ENGEL, A. VON, und STEENBECK, M. Naturwiss. 19 (1931) 212; Z. tech. Phys. 13 (1932) 577
248. EPPELSHEIMER, D.S., und PENMANN, R.R., Physica 16 (1950) 792
249. EPPLEY, M., Rev. sci. Instr. 3 (1932) 687
250. ERICHSEN, C., VDI-Forschg-Heft 377 (1936) Berl.
251. ERICKSON, R.A., und ROBERTS, L.D., Phys. Rev. 93 (1954) 957
252. ERMAKOW, N.W., und SOSCHKO, B.I., Sammlg. tech. Phys. Akad. Wiss. USSR (1948) 87
253. ESSEN, I., und FROOME, K.D., Proc. phys. Soc. 64 (1951) 862
254. ESTERMANN, I., FRIEDBERG, A., und GOLDMAN, J.E., Phys. Rev. 87 (1952) 582
255. ESTERMANN, I., und ZIMMERMAN, J.F., J. appl. Phys. 23 (1952) 578
256. EUBANK, W.R., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 845
257. EUCKEN, A., Phys. Z. 12 (1911) 1101; 14 (1913) 324
258. EUCKEN, A., Verh. Dtsch. Phys. Ges. 18 (1916) 4
259. EUCKEN, A., und BERGER, W., Z. tech. Phys. 13 (1932) 267; 15 (1923); Z. ges. Kälteind. 41 (1934) 145
260. EUCKEN, A., und ENGLERT, K., Z. Kälteind. 45 (1938) 109
261. EUCKEN, A., und SUHRMANN, X., „Phys. Chem. Praktikumsaufgaben", 3. Aufl., Leipz. 1952
262. EULER, K. J., Z. angew. Phys. 1 (1949) 252
263. EWELL, A.W., Temp. Symp. N.Y. (1941) 649
264. EWLES, J., J. sci. Instr. 24 (1947) 57

265. FAIRBANK, H., Rev. sci. Instr. 17 (1946) 473
266. FAIRBANK, H., ARD, W.B., und WALTERS, G.K., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 14

267. FAIRBANK, H.A., und LANE, C.I., Rev. sci. Instr. 18 (1947) 525
268. FAIRCHILD, C.O., Temp. Symp. N.Y. (1941) 587
269. FARBER, A.E., J. appl. Phys. 22 (1951) 1437
270. FEDORITENKO, A., und RUHEMANN, M., J. tech. Phys. USSR (1937) 1
271. FEHSE, W., Z. tech. Phys. 5 (1924) 473
272. FEHSE, W., „Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus Wolfram" Braunschg. 1928
273. FELD, M., und KLEIN, F.S., J. sci. Instr. 31 (1954) 474
274. FIELD, J.E., und GEHMAN, S.D., J. appl. Phys. 22 (1951) 106
275. FINOGENOW, P.A., J. tech. Phys. USSR 20 (1950) 480
276. FISCHER, J., Z. angew. Phys. 4 (1952) 90
277. FISCHER, J., Arch. Elektrot. 40 (1952) 262
278. FISCHER, W., Z. Kälte-Ind. 2 (1935)
279. FISCHER, F.P., und COOGAN, C.H., jr., Electronics 24 (1951) 84
280. FLEISCHMANN, R., und JENSEN, H. Erg. exakt. Naturwiss. Bd. 20 (1942) 121
281. FORSYTHE, W.E., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1115
282. FRANCK, E.U., Chem.-Ing.-Tech. 25 (1953) 238
283. FRANZ, A., Jb. dtsch. Luftf.-Forsch. (1932) II 215
284. FRASER, D.B., und HOLLIS HALLETT, A.C., Proc. 9th Conf. Refrig. Paris (1955)
285. FRED, M.S., und RAUH, E.G., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 258
286. FRICKE, R., Z. Naturforschg. 2a (1947) 39
287. FRIEDBERG, S.A., Phys. Rev. (2) 82 (1951) 764
288. FRIVOLD, H., Phys. Z. 20 (1919) 208
289. FROELICH, H.C., und KENTY, C., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 214
290. FÜRTH, R., Phys. Z. 26 (1925) 719; Koll.-Z. 41 (1927) 300
291. FURRY, W.H., und JONES, R.C., Phys. Rev. 69 (1946) 459
292. FUSCHILO, N., J. sci. Instr. 31 (1954) 133
293. FUSON, N., J. opt. Soc. Am. 38 (1948) 845
294. FUSON, N., J. appl. Phys. 20 (1949) 59

295. GAEDE, W., und KEESOM, W.H., Comm. Leid. 195a (1929)
296. GAFFEE, D.I., und MONROE, A.G., 9th Conf. IIF Paris (1955) 1.12
297. GARDON, R., Rev. sci. Instr. 24 (1953) 366
298. GARFUNKEL, M.P., und WEXLER, A., Rev. sci. Instr. 25 (1954) 170
299. GARNER, J., STUCHELL und ADAMS, Refrig. Eng. 48 (1944) 209
300. GARRETT, C.G.B., „Magnetic cooling", Harvard Univ. Press, New York (1954)
301. GARRISON, J.B., und LAWSON, A.W., Rev. sci. Instr. 20 (1949) 785
302. GEBALLE, T.H., und HULL, G.W., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 460
303. GEILING, L., Z. angew. Phys. 3 (1951) 467
304. GERDIEN, H., und JUBITZ, W., Wiss. Veröff. Siem. 4 (1925) 59; 8 (1929/30) 218
305. GEYGER, W., Arch. techn. Mess. (1936) J 932–1 u. 2
306. GIAUQUE, W.F., J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 1864, 1870
307. GIAUQUE, W.F., Phys. Rev. 92 (1953) 1339
308. GIAUQUE, W.F., BUFFINGTON, R.M., und SHULZE, W.A., J. Amer. Chem. Soc. 49 (1927) 2343
309. GIAUQUE, W.F., und McDOUGALL, P.P., Phys. Rev. 43 (1933) 768
310. GIAUQUE, W.F., STOUT, J.W., und CLARK, C.W., J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 1053
311. GIAUQUE, W.F., und Mitarb., J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 405
312. GIBSON, A.F., J. sci. Instr. 28 (1951) 153
313. GIER, J.T., und BOELTER, L.M.K., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1284
314. GINNINGS, D.C., DOUGLAS, T.B., und BALL, A.F., Bur. Stand. J. Res. 45 (1950) 23
315. GITTINGS, F.J., J. sci. Instr. 28 (1951) 238
316. GLANSDORFF, P., Supplem. Bull. IIF, Grenoble (1954)

317. Glaser, H., Z. VDI, Verfahr.-Tech. 4 (1938) 112
318. Glaser, H., Z. gesamt. Kälteind. 50 (1943) 57
319. Glaser, H., Kältetech. 2 (1950) 126
320. Glaser, H., Chem.-Ing.-Tech. 21 (1949) 95
321. Glaser, H., Tätigkeitsbericht d. Forschgs.-St. f. Wärme- u. Kältetech. (1952) 23
322. Glueckauf, R., und Paneth, F., Proc. roy. Soc. A 185 (1946) 89
323. Gnam, E., Luftwiss. 10 (1943) 110
324. Godfrey, T.B., J. Res. Nat. Bur. Stand. 22 (1939) 565
325. Goetz, A., Rev. sci. Instr. 6 (1935) 217
326. Golay, M.J.E., Rev. sci. Instr. 18 (1947) 347
327. Golay, M.J.E., Rev. sci. Instr. 20 (1949) 816
328. Goodman, B.B., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 506
329. Goodman, B.B., Proc. phys. Soc. A 66 (1953) 217
330. Gorrill, W.S., Electronics 22 (1949) 112
331. Gorter, C.J., Phys. Z. 35 (1934) 923
332. Gorter, C.J., „Paramagnetic Relaxation", Amstdm. 1947
333. Gorter, C.J., „Progress in Low Temperatur Physics I" (1955)
334. Gorter, C.J., „Les Phénomènes Cryomagnétiques", Paris (1948) 76
335. Gothe, K.-H., Dipl. Arbeit, Berlin 1954
336. Grassmann, P., Z. VDI 92 (1950) 719
337. Grassmann, P., Kälte-Tech. 6 (1954) 59
338. Grassmann, P., und Hildesheimer, H., Chem.-Ing.-Tech. (1954) 601
339. Grenier, C., Phys. Rev. 83 (1951) 598
340. Griffel, M., Skochdopole, R.E., und Spedding, F.H., Phys. Rev. 98 (1954) 657
341. Griffith, E., „Methods of measuring temperature", 3. Aufl. Lond.
342. Grilly, E.R., Rev. sci. Instr. 24 (1953) 899
343. Grilly, E.R., Hammel, E.F., und Sydoriak, S.G., Phys. Rev. (2) 75 (1949) 1103
344. Gröber, H., Z. VDI 69 (1925) 705
345. Gröber, H., und Erk, S., „Die Grundgesetze der Wärmeübertragung" (bearb. v. U. Grigull) Berl. Göttg. Heidelbg. (1955)
346. Groot, W. de, Physica 16 (1950) 419
347. Groh, J., und Hevesy, G. v., Ann. Phys. (4) 63 (1920) 85; 65 (1921) 216
348. Groth, W., und Harteck, P., Z. Elektrochem. 54 (1950) 129
349. Grüss, H., Wiss. Veröff. Siem. Werke 10 (1932) 137
350. Grüss, H., Arch. Tech. Mess. (1937) J. 221–2
351. Grüss, H., Hdbch. tech. Betriebskontrolle, Bd. III, herausgeg. v. Krönert, J., Leipz. 1951, S. 348
352. Grüss, H., „Verfahren zur Wärmeverlustmessung" in Krönert, Hdbch. d. tech. Betriebskontrolle. Bd. III, Leipz. 1952, S. 511
353. Grüss, H., und Haase, G., Siemens Z. 11 (1931) 297
354. Grundmann, W., „Die elektrische, optische und kalorimetrische Temperaturmessung", Weimar (1939)
355. Grundmann, W., Flüssigkeitsthermometrie, Glasinstrumentenkunde, Bd. II, Weimar (1941)
356. Grundmann, W., in Kleinschmidt, Hdbch. d. meteorol. Instr. Berlin (1935)
357. Gulik, W. van, und Keesom, W.H., Comm. Leid. Nr. 192b (1927)
358. Gutmann, F., und Simmons, I.M., Rev. sci. Instr. 20 (1949) 674

359. Haas, W.J. de, und Biermass, T., Comm. Leiden Nr. 236e (1935)
360. Haas, W.J. de, Boer, J. de, und Berg, G.J. van den, Comm. Leid. Nr. 233b (1933); 241d (1936); 249b (1936)
361. Haas, W.J. de, und Pré, F.K. du, Comm. Leid. 253a (1938); Physica 5 (1938) 501

362. HAAS, W. J. DE, und HADFIELD, R., Phil. Trans. A 232 (1933) 297
363. HAAS, W. J. DE, und WIERSMA, E.C., Comm. Leid. 236b (1935); Physica 2 (1935) 335
364. HAAS, W. J. DE, WIERSMA, E.C., und KRAMERS, H.A., Comm. Leid. Nr. 229a (1933 bis 1934); Physica 1 (1933–34) 134
365. HAAS, W. J. DE, und WIERSMA, E. C., Comm. Leid. Nr. 241c (1936); Physica 3 (1936) 491
366. HAAS, W. J. DE, und WIERSMA, E. C., Comm. Leid. Nr. 236b (1935); Physica 2 (1935) 335
367. HALL, I.A., Phil. Trans. (Lond.) A 229 (1929–30) 1
368. HAMANN, W., Ann. Phys. 32 (1938) 593
369. HAMMEL, E.F., in GORTER „Progress in Low Temp. Phys." Amstd. 1955
370. HARDY, G.F., und HULM, J.K., Phys. Rev. 93 (1954) 1004
371. HARKER, J.A., Phil. Trans. 203 (1904) 343
372. HARKNESS, H.W., J. sci. Instr. 10 (1939) 237
373. HARMER, J.D., und WATTS, B.N., J. sci. Instr. 32 (1955) 167
374. HARRISON, T.R., und WANNEMAKER, WM.H., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1206
375. HAUFFE, K., „Reaktion an und in festen Stoffen", Göttg. Berl. Heidelbg. 1955
376. HAUGHTON, J., J. sci. Instr. 9 (1932) 310
377. HAUL, R., und THERON, J. J., J. sci. Instr. 28 (1951) 236
378. HAUSEN, H., Maschinenbau, Heft 20 (1923–24) 731
379. HAUSEN, H., Z. ges. Kälteind. 32 (1925) 93
380. HAUSEN, H., Forsch. Arb. Ing. Wes. 274 (1926)
381. HAUSEN, H., Z. tech. Phys. 8 (1926) 371
382. HAUSEN, H., Z. Ver. Dtsch. Ing. Beih. Verfahr. Tech. (1942) 93
383. HAUSEN, H., Z. VDI, Beiheft Verfahr.-Tech. (1943) 91
384. HAUSEN, H., „Wärmeübertragung im Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom" Berl. Göttg. Heidelbg. 1950
385. HEASTIE, R., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 324
386. HEER, C.V., BARNES, C.B., und DAUNT, J. G., Rev. sci. Instr. 25 (1954) 1088
387. HEER, C.V., und DAUNT, J. G., Phys. Rev. (2) 76 (1949) 854
388. HELD, E.F.M. VAN DER, Chem. Weekbl. 46 (1950) 261
389. HELD, E.F.M. VAN DER, und DRUNEN, F. G. VAN, Physica 15 (1949) 865
390. HELD, J. VAN DER, HARDEBOL, J., und KALSHOVEN, J., Physica 19 (1953) 208
391. HENNING, F., Hdbch. Phys. IX (GEIGER-SCHEEL) Berl. 1926, S. 521
392. HENNING, F., „Temperaturmessung", Joh. Ambr. Barth-Verl., Leipz. 1951
393. HENNING, F., Ann. Phys. 22 (1907) 631
394. HENNING, F., „Wärmetechnische Richtwerte", Berlin 1938
395. HENNING, F., und HEUSE, W., Z. Phys. 16 (1923) 63
396. HENNING, F., und OTTO, J., Z. f. d. ges. Kälteind. 39 (1932) 86
397. HENNING, F., und WENSEL, H.T., Ann. Phys. 17 (1933) 620
398. HENRY, E.W., und POLECEK, R.L., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 496
399. HERCUS, G.R., und SUTHERLAND, G., Proc. roy. Soc. Lond. (A) 145 (1934) 599
400. HERCUS, G.R., und WHITE, G.K., J. sci. Instr. 28 (1951) 4
401. HERMANN, R., Habil.-Schrift Aachen (1935)
402. HERTZ, G., Z. Phys. 79 (1932) 108
403. HEUSE, W., ATM 168 (1950) J 212–2
404. HEUSE, W., und OTTO, J., Ann. Phys. 2 (1929) 1012; 4 (1930) 778; 9 (1931) 486
405. HEUSE, W., und OTTO, J., Ann. Phys. 14 (1932) 181
406. HIATT, G.W., Rev. sci. Instr. 24 (1953) 182
407. HIDNERT, P., und KIRBY, R.K., J. Res. nat. Bur. Stand. 50 (1953) 179
408. HILL, R.W., J. sci. Instr. 30 (1953) 331
409. HILL, R.W., RICKETSON, B.W.A., und SIMON, F., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 317

410. Hill, R.W., und Smith, P.L., Phil. Mag. 44 (1953) 636
411. Hilpert, R., Forsch. a. d. Geb. d. Ing. Wes. 4 (1933) 215
412. Hilsch, R., Ann. Phys. 42 (1942) 165
413. Hilsch, R., Z. f. Naturf. I (1946) 208
414. Hilsch, R., Persönliche Mitteilung
415. Hinzpeter, A., und Meyer, W., Z. angew. Phys. 3 (1951) 216
416. Hoffmann, F., ETZ (1920) 427
417. Hoffmann, F., und Meissner, W., Z. Instrumkd. 39 (1919) 212
418. Hoffmann, F., und Meissner, W., Ann. Phys. 60 (1919) 201
419. Hoffmann, F., und Tingwaldt, C., „Optische Pyrometrie", Braunschwg. 1938
420. Hogan, C.I., und Sawyer, R.B., J. appl. Phys. 23 (1952) 177
421. Hoge, H.J., J. Res. Nat. Bur. Stand. 44 (1940) 321
422. Hoge, H.J., Temp. Symp. N.Y. (1941) 141
423. Hoge, H.J., und Arnold, R.D., Bur. Stand. J. Res. 47 (1951) 63
424. Hoge, H.J., und Brickwedde, F.G., Bur. Stand. J. Res. 22 (1939) 351
425. Hoge, H.J., und Lassiter, J.W., Bur. Stand. J. Res. 47 (1951) 45
426. Holborn, L., und Otto, J., Z. Phys. 23 (1924) 77; 30 (1924) 320; 33 (1925) 1
427. Holst, G., und Hamburger, L., Z. phys. Chem. 91 (1916) 513
428. Homewood, C.F., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1272
429. Hood, C.B., und Grilly, E.R., Rev. sci. Instr. 23 (1952) 357
430. Hopke, R.E., und Sears, G.W., J. Chem. Phys. 19 (1951) 1345
431. Horak, Z., und Krupka, F., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 827
432. Horowitz, M., Silvidi, A.A., Malaker, S.F., und Daunt, J.G., Phys. Rev. 88 (1951) 1182
433. Houghton, J.T., und Brewer, A.W., J. sci. Instr. 31 (1954) 184
434. Houghten, F.C., und Olson, H.T., Temp. Symp. N.Y. (1941) 855
435. Howling, D.H., Mendoza, E., und Zimmerman, J.E., Proc. roy. Soc. (A) 229 (1955) 86
436. Hoxton, L.G., Phys. Rev. 13 (1919) 438
437. Hu, J.H., White, D., und Johnston, H.L., J. Amer. chem. Soc. 75 (1953) 5642
438. Hübner, H.-J., Z. angew. Phys. 7 (1955) 273
439. Hulbert, J.A., und Jones, G.O., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 577
440. Hull, R.H., Wilkinson, K.R., und Wilks, J., Proc. phys. Soc. (A) 64 (1951) 379
441. Hulm, J.K., Proc. roy. Soc. (A) 204 (1951) 98; Proc. phys. Soc. B 64 (1951) 207
442. Hultgren, R., Ind. Heating 6 (1939) 203
443. Hume-Rothery, W., Christian, J. W., und Pearson, W. B., „Metallurgical Equilibrium Diagrams", Lond. 1952
444. Humez, D.E., J. opt. Soc. Amer. 40 (1950) 800
445. Hummel, F.A., J. Amer. Cer. Soc. 34 (1951) 235
446. Hummel, F.A., und Reid, H.W., J. Amer. Cer. Soc. 34 (1951) 319
447. Hunsinger, W., und Grönegress, H.W., Z. VDI 92 (1950) 285
448. Hunter, M.A., und Jones, A., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1227
449. Hutchinson, W.P., Pulsford, E.W., und White, A.G., J. sci. Instr. 31 (1954) 420
450. Hutchinson, W.P., und White, A.G., J. sci. Instr. 32 (1955) 309

451. Iljin, B.W., „Die Natur der Adsorptionskräfte", übersetzt aus d. Russ., D. Verl. d. Wiss. Berl. (1954)
452. Ingersoll, L., Zobel und Ingersoll, A., „Heat Conduction" New York (1948)
453. Ingles, A.R., Amer. J. Phys. 18, Nr.4 (1950) 194
454. Ingold, Ch.K., J. chem. Soc. 121 (1922) 2419
455. Itterbeek, A. van, Physica 6 (1939) 728
456. Itterbeek, A. van, Bull. IIF Zürich (1953) 57

457. ITTERBEEK, A. VAN, und DINGENEN, W. v., Physica 5 (1938) 529; 4 (1937) 389
458. ITTERBEEK, A. VAN, und KEESOM, W.H., Comm. Leid. Nr. 235a (1935)
459. ITTERBEEK, A. VAN, und KEESOM, W.H., Comm. Leid. Nr. 252a (1938)
460. ITTERBEEK, A. VAN, PAEMEL, O. VAN, und MARIENS, P., Physica 10 (1943) 90

461. JACKSON, L.C., „Low Temperature Physics“, Lond. 1950, 3. Aufl.
462. JACOBS, D.H., und SCHOLNICK, S., J. opt. Soc. Amer. 37 (1947) 992
463. JAEGER, W., und ROSENBOHM, Proc. Amst. 30 (1927) 905
464. JAEGER, J.C., und BEEK, A., J. appl. Phys. 6 (1955) 15
465. JAGERSBERGER, A., und LIENEWEG, F., DRP 741 510 (1943); 760 771 (1944)
466. JAKOB, M., Ann. Phys. 63 (1920) 537; Z. VDI 66 (1922) 688
467. JAKOB, M., „Die für die Wärmeübertragung wichtigsten Stoffeigenschaften“ Leipz. (1933)
468. JAKOB, M., und ERK, S., Z. Kälteind. 36 (1929) 229
469. JEHN, K.H., Rev. sci. Instr. 20 (1949) 668
470. JELLINGHAUS, W., Z. angew. Phys. 2 (1950) 254
471. JENKINS, C.H.M., TAPSEL, H. J., AUSTIN, C.R., und REES, W.P., J. Iron Steel Instr. (1930) 237
472. JODLBAUER, K., Forschg.-Ing.-Wes. 4 (1933) 157
473. JOHNSON, J.C., J. appl. Phys. 21 (1950) 22
474. JOHNSON, W.A., Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 166 (1946) 114
475. JOHNSON, J.R., J. appl. Phys. 20 (1949) 129
476. JOHNSON, L., und Mitarb., J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 2362
477. JOHNSTON, H.L., POWERS, R.W., und ZIEGLER, J., Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. Oxford (1951) 35
478. JOHNSTONE, H.F., Univ. Illinois Circ. 20 (1929) 479
479. JONES, G.O., Proc. phys. Soc. Lond. (B) 68 (1955) 320
480. JONES, R.C., und FURRY, W.H., Rev. Mod. Phys. 18 (1946) 151
481. JONES, W.M., GORDON, J., und LONG, E.A., J. chem. Phys. 20 (1952) 695
482. JONES, G.O., und MARTIN, D.L., Phil. Mag. (7) 45 (1954) 649
483. JONES, G.O., und WALKER, P.A., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 321
484. JOST, W., „Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen“; Dresd. u. Leipz. 1937
485. JOST, W., „Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen“, Berlin 1939
486. JUPE, J.H., Electr. Eng. 8 (1939) 262
487. JUSTI, E., „Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase“, Berlin 1938
488. JUSTI, E., „Leitfähigkeit u. Leitungsmechanismus fester Stoffe“, Göttg. 1948
489. KAHLE, H., Hdbch. analyt. Chem. 3. Teil, Bd. VIII a, Berl. Göttg. Heidelbg. 1949
490. KAMERLINGH ONNES, H., Comm. Leiden Nr. 94f (1906)
491. KAMERLINGH ONNES, H., Comm. Leiden Nr. 108 (1908)
492. KAMERLINGH ONNES, H., Comm. Leiden Nr. 51, 54, 83, 87, 94c–f, 109b, 195, 201c
493. KAMERLINGH ONNES, H., Comm. Leid. Nr. 151a, Versl. Kon. Akad. Amstd. 25 (1917) 1214
494. KAMERLINGH ONNES, H., Comm. Leid. Nr. 123 (1911)
495. KAMERLINGH ONNES, H., Comm. Leid. Nr. 159 (1922)
496. KAMERLINGH ONNES, H., Comm. Leid. Nr. 27, 77, 85, 89, 93, 94f., 95, 97b, 99b, 101, 102b, 107a, 148a, 152c, 176a
497. KAMERLINGH ONNES, H., Comm. Leid. Nr. 151a (1917)
498. KAMERLINGH ONNES, H., und BRAAK, C., Comm. Leid. Nr. 97b (1923)
499. KAMERLINGH ONNES, H., und CLAY, J. Comm. Leid. Nr. 99c (1907); 107 (1908)
500. KAMERLINGH ONNES, H., und HOLST, G., Comm. Leid. Nr. 142a (1914)
501. KAMERLINGH ONNES, H., und TUYN, W., Comm. Leid. Nr. 160b (1922)

502. KAPADNIS, D. G., und DOKOUPIL, Z., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 19
503. KAPITZA, P., Proc. roy. Soc. Lond. 147 (1934) 189
504. KARDOS, A., Forsch. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. 5 (1934) 14
505. KARLIK, B., Ber. Wien. Akad. 145 IIa (1936) 145
506. KATAN, L.I., Vakuum 1 (1951) 191
507. KAYAN, C.F., und GLASER, P.E., Bull. 9th Conf. Low Temp. Paris (1955) 2.13
508. KEESOM, W.H., Comm. Leid. Nr.184b (1926)
509. KEESOM, W.H., Comm. Leid. Nr.195c (1929)
510. KEESOM, W.H., Comm. Leid. Suppl. Nr.76a (1933)
511. KEESOM, W.H., Comm. Leid. Nr.234b (1933/34)
512. KEESOM, W.H., Helium, Amstd. 1942
513. KEESOM, W.H., Comm. Leid. Suppl. Nr.80a (1936)
514. KEESOM, W.H., Comm. Leid. Suppl. 77c (1935); Physica 2 (1935) 805
515. KEESOM, W.H., BIJL, A., und MONTÉ, L.A.J., Comm. Leid. Suppl. Nr.108c (1953)
516. KEESOM, W.H., und CLUSIUS, K., Comm. Leid. Nr.219e (1932)
517. KEESOM, W.H., und DAMMERS, B.G., Comm. Leid. Nr.239d (1935); Nr. 239e (1935)
518. KEESOM, W.H., und HOUTHOFF, D.J., Comm. Leid. Nr.65c (1927); 65d (1928); 65e (1928)
519. KEESOM, W.H., und ITTERBEEK, A. VAN, Comm. Leid. Nr.209a (1930)
520. KEESOM, W.H., und KEESOM, A.P., Comm. Leid. Nr.242g (1936); Physica 3 (1936) 359
521. KEESOM, W.H., und KEESOM, A.P., Comm. Leid. Nr.76e (1933/34); Physica 1 (1933) 161
522. KEESOM, W.H., und KEESOM, A.P., Comm. Leid. Nr.224d, 224e (1933)
523. KEESOM, W.H., und KEESOM, P.H., Comm. Leid. Nr.257c (1940)
524. KEESOM, W.H., und KOK, J.A., Comm. Leid. Nr.219c (1932)
525. KEESOM, W.H., und KURRELMEYER, B., Physica 7 (1940) 1003
526. KEESOM, W.H., und LIGNAC, W.P.J., Temp. Symp. N.Y. (1941), 757
527. KEESOM, W.H., und LISMAN, J.H.C., Comm. Leid. Nr.213f (1931)
528. KEESOM, W.H., und MACWOOD, G.E., Comm. Leid. Nr.254c (1938)
529. KEESOM, P.H., und PEARLMAN, N., Phys. Rev. 91 (1953) 1347
530. KEESOM, W.H., SARIS, B.F., und MEYER, L., Comm. Leid. Nr.260a (1940); Physica 7 (1940) 817
531. KEESOM, W.H., und SCHMIDT, G., Comm. Leid. Nr.226b (1933)
532. KEESOM, W.H., und TUYN, W., Comm. Leid. Suppl. 78 (1936); Trav. Mém. Bur. int. 20 (1936)
533. KEESOM, W.H., WEBER, W.H., und NORGAARD, Comm. Leid. Nr.202c (1929)
534. KEINATH, G., „Elektrische Temperatur-Meßgeräte", Münch. u. Berl. (1923)
535. KEMP, W.R.G., KLEMENS, P.G., SREEDHAR, A.K., und WHITE, G.K., Proc. phys. Soc. Lond. 67 (1954) 728
536. KENNARD, R.B., Bur. Stand. J. Res. 8 (1932) 787
537. KENNARD, R.B., Temp. Symp. N.Y. (1941) 685
538. KERKHOF, F., Arch. Tech. Mess. (1940) J 240–1
539. KEYES, F.D., Temp. Symp. N.Y. (1941) 45
540. KEYES, F.G., GERRY, A.T., und HICKS, J.F.G., J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 1426
541. KING, R.W., Phys. Rev. 6 (1915) 437
542. KIRSCHBAUM, E., „Destillier- und Rektifiziertechnik", Berlin 1950
543. KIRSCHBAUM, E., und WETJEN, K. A., Chem. Ing. Tech. 25 (1953) 565
544. KLERK, D. DE, Science 116 (1952) 335
545. KLERK, D. DE, Physics today 6 (1953) 4
546. KLERK, D. DE, und HUDSON, R.P., J. Res. Nat. Bur. Stand. 53 (1954) 173
547. KLERK, D. DE, und POLDER, D., Comm. Leid. Nr.262d (1941); Physica 8 (1941) 508

548. KLERK, D. DE, und STEENLAND, M. J., in GORTER, Progr. in Low Temp. Phys., Amstd. 1955, 273
549. KLERK, D. DE, STEENLAND, M. J., und GORTER, C. J., Physica 16 (1950) 571
550. KLERK, D. DE, STEENLAND, M., und GORTER, C. J., Physica 15 (1949) 649, 711; Comm. Leid. Nr. 278d (1949); 278c (1949)
551. KLERK, D. DE, STEENLAND, M. J., und GORTER, C. J., Phys. Rev. (2) 78 (1950) 476
552. KLINKHARDT, N., Ann. Phys. 84 (1927) 167
553. KNOBLAUCH, O., und HENCKY, K., „Anleitung zu genauen techn. Temperaturmessungen“, Münch. u. Berl. 1919
554. KNOBLAUCH, O., und REIHER, H., „Wärmeübertragung“ in Hdbch. Exp. Phys. Bd. 9/1, Leipz. 1929
555. KOCH, W., Forsch. Ing.-Wes. 5 (1934) 138
556. KOEHLER, W.F., J. chem. Phys. 18 (1950) 465
557. KÖHLER, J.W.L., und JONKERS, C.O., Phil. Tech. Rdsch. 15 (1954) 305
558. KÖHLER, J.W.L., und VAN DER STER, J., Bull. Inst. Int. d. Froid. 35 (1955) Ann. 3
559. KOEPPE, W., Diplomarb. Berl. 1955
560. KOEPPE, W., Z. angew. Phys. 8 (1956) 581
561. KOEPPE, W., und EDER, F.X., Exp. Tech. Phys. 4 (1956) 26
562. KONOSENKO, J.D., J. tech. Phys. USSR 20 (1950) 645; Exp. Tech. Phys. 2 (1954) 130
563. KORTÜM, G., Z. Instrkd. 54 (1934) 373
564. KRAUSS, W., Z. angew. Phys. 1 (1948) 173
565. KRAUSSOLD, H., Forschg. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. 4 (1933) 39
566. KREISINGER, H., und BARKLEY, J.F., Bur. Min. Bull. 145 (1918)
567. KRISHNAN, K. S., und JAIN, S.C., Brit. J. appl. Phys. 5 (1954) 426
568. KROEBEL, W., Z. Phys. 133 (1952) 30
569. KRÖNERT, J., Hdbch. d. tech. Betriebskontr. Bd. III, Leipz. (1951) 427
570. KRÖNERT, J., „Meßbrücken und Kompensatoren“, Münch. (1935)
571. KRÜGER, H., Z. angew. Phys. 4 (1952) 173
572. KRUPKOVSKY, J., und HAAS, W., Proc. Acad. Sci. Amst. 32 (1929)
573. KUNZE, P., Z. angew. Phys. 5 (1953) 94
574. KURTI, N., und SIMON, F., Proc. roy. Soc. Lond. A 149 (1935) 152
575. KURTI, N., und SIMON, F., Proc. roy. Soc. A 149 (1935) 152
576. KURTI, N., und SIMON, F., Phil. Mag. 44 (1953) 501
577. KURTI, N., und SIMON, F., Proc. roy. Soc. (A) 152 (1935) 21; Phil. Mag. 26 (1935) 840
578. KURTI, N., und SIMON, F., Nature 133 (1934) 907

579. LACAZE, A., und PERETTI, J., J. Phys. Rad. 14 (1953) 350
580. LACAZE, A., und WEIL, L., Proc. 9th Conf. Refrig. Paris (1955)
581. LAMMEREN, J.A. VAN, „Technik der tiefen Temperaturen“, Berl. 1941
582. LANCASTER, H.B., und BRUNOT, A.W., Gen. Eletr. Rev. 45 (1942) 649
583. LANDAU, L., und POMERANTSCHUK, L., Phys. Z. USSR 10 (1939) 649
584. LANGMUIR, I., und TAYLOR, Phys. Rev. 50 (1936) 68
585. LAPORTE, H., Elektrot. 1 (1947) 120
586. LARSEN, B.M., und SHENK, W.E., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1150
587. LARSON, E.V., und MAYER, R., Rev. sci. Instr. 23 (1952) 692
588. LATIMER, W.M., BUFFINGTON, R.M., und HOENSHEL, H.D., J. Amer. chem. Soc. 47 (1925) 1571
589. LAX, E., und PIRANI, M., Hdbch. Phys. Bd. XXI Berl. (1929)
590. LEAKE, L.E., und TURKDOGAN, E.T., J. sci. Instr. 31 (1954) 447
591. LEEMANS, A., und KOMPINER, R., Vacuum 1 (1951) 203
592. LEIST, K., und KNÖRNSCHILD, E., Jb. dtsch. Luftf.-Forsch. II (1937) 289
593. LEMENT, B.S., ROBERTS, C.S., und AVERBACH, B.L., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 194

594. LENZ, H., Hdbch. Exp. Phys. Bd. 9, Leipz. 1929
595. LEO, W., und HÜBNER, W., Z. angew. Phys. 2 (1950) 454
596. LEWIN, G. S., Proc. Inst. Rad. Eng. 35 (1947) 494
597. LEWIS, B., und ELBE, G. v., Temp. Symp. N.Y. (1941) 707
598. LIENEWEG, F., „Temperaturmessung" in Hdbch. d. tech. Betriebskontr. herausgeg. v. KRÖNERT, J., Bd. III, 2. Aufl., Leipz. 1951
599. LIENEWEG, F., Wiss. Veröff. Siemens-Werke 16 (1937) 112; 17 (1938) 19; 19 (1940) 73
600. LIENEWEG, F., Arch. Tech. Mess. (1937) V 2162–1
601. LIENEWEG, F., Arch. tech. Mess. 165 (1949) J 023–4
602. LIENEWEG, F., Siemens-Z. 10 (1930) 584; 11 (1931) 26
603. LIENEWEG, I., 100 Jahre Heraeus, Festschrift (K. Ruthardt) (1951) 243
604. LINDORF, H., „Technische Temperaturmessungen" (1952) Essen
605. LOESER, G., Z. Instrkde. 57 (1937) 389
606. LOHR, J.M., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1232
607. LOHRISCH, W., Forschg.-Heft (1929) Nr. 322
608. LONG, E., und MEYER, L., Phys. Rev. 83 (1951) 860
609. LONG, H.M., und SIMON F., Proc. VIII. Int. Congr. Refrig. Lond. (1951) 81
610. LONG, H.M., und SIMON, F., Kältetech. 6 (1954) 150; Appl. sci. Res. 4 (1954) 237
611. LORENZEN, C. jr., Temp. Symp. N.Y. (1941) 660
612. LOUNSBURY, M., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 533
613. LUNDEBERG, J., Trans. Instr. a. Meas. Conf. Stockh. (1952) 400
614. LYON, D.N., und GEBALLE, T.H., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 769

615. MAASS und BARNES, Proc. roy. Soc. London 111 (1926) 224
616. MALMBERG, P.R., und MATLAND, C.G., Rev. sci. Instr. 27 (1956) 136
617. MATANO, C.H., Jap. J. Phys. 8 (1933) 109
618. MATHIAS, E., CROMMELIN, C.A., KAMERLINGH ONNES, H., und SWALLOW, J.G., Comm. Leid. Nr. 172b (1925)
619. MAYENCE, J., und VODAR, B., C. R. 230 (1950) 634
620. MCCARTHY, K.A., und BALLARD, ST. S., J. opt. Soc. Amer. 40 (1950) 256
621. MCINTEER, B.B., und SCHENSTED, C.E., Amer. J. Phys. 17 (1949) 417
622. MCKEOWN, P. J. A., J. sci. Instr. 31 (1954) 271
623. MCLEAN, J.A., J. sci. Instr. 31 (1954) 455
624. MEISSNER, W., Ann. Phys. 47 (1915) 1001
625. MEISSNER, W., Z. Phys. 18 (1923) 12
626. MEISSNER, W., „Kalorimetrie" in Lehrb. tech. Phys. v. GEHLHOFF, Bd. I, Leipz. 1924
627. MEISSNER, W., Phys. Z. 26 (1925) 689
628. MEISSNER, W., Phys. Z. 36 (1926) 325
629. MEISSNER, W., Phys. Z. 29 (1928) 903
630. MEISSNER, W., „Erzeugung tiefer Temperaturen und Gasverflüssigung", in Hdbch. Phys. Bd. XI, Berl. 1926
631. MEISSNER, W., Naturwiss. 13 (1925) 695; Phys. Z. 26 (1925) 689
632. MEISSNER, W., Phys. Z. 29 (1928) 610
633. MEISSNER, W., in GEIGER-SCHEEL, Hdbch. Phys. Bd. 11, Berlin 1930
634. MEISSNER, W., „Wärmeausdehnung" in GEHLHOFF Lehrbch. d. Tech. Phys., Bd. I (1924) 216
635. MEISSNER, W., Forschg.-Arb. Ing.-Wes. 9 (1938) 213
636. MEISSNER, W., Phys. Z. 43 (1942) 261
637. MEISSNER, W., Kältetechn. 8 (1956) 34
638. MEISSNER, W., und IMMLER, W., Wärme- u. Kältetech. 40 (1938) H. 9
639. MEISSNER, W., und STEINER, K., Z. ges. Kälteind. 39 (1932) 49
640. MEISSNER, W., und VOIGT, B., Ann. Phys. 7 (1930) 761, 892

641. MENDELSSOHN, K., Z. Phys. 73 (1931) 482
642. MENDELSSOHN, K., Inst. int. du Froid. (1952)
643. MENDELSSOHN, K., Physica 19 (1953) 775
644. MENDELSSOHN, K., und OLSEN, J.L., Phys. Rev. (2) 80 (1950) 859
645. MENDELSSOHN, K., und OLSEN, J.L., Proc. Phys. Soc. (A) 63 (1950) 2
646. MENDELSSOHN, K., und OLSEN, J.L., Proc. phys. Soc. (A) 63 (1950) 1182
647. MENDELSSOHN, K., und RENTON, C.A., Phil. Mag. 44 (1953) 775
648. MENDELSSOHN, K., und ROSENBERG, H.M., Proc. roy. Soc. 218 (1953) 190
649. MENDELSSOHN, K., und ROSENBERG, H.M., Proc. phys. Soc. (A) 64 (1951) 1057
650. MENDELSSOHN, K., und WHITE, G.K., Proc. phys. Soc. (A) 63 (1950) 1328
651. MENDELSSOHN, K., und YAQUB, M., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 583
652. MENDOZA, E., und THOMAS, J.G., Phil. Mag. 42 (1951) 291
653. MERKEL, F., „Die Grundlagen der Wärmeübertragung", Dresd. u. Leipz. 1927
654. MERZ, L., Arch. tech. Mess. Z 64–3
655. MEYER, F., und EIGEN, M., Z. Naturf. 8a (1953) 500
656. MEYERS, C.H., Bur. Stand. J. Res. 9 (1932) 807
657. MICHELS, A., und BOTZEN, A., Physica 18 (1952) 605
658. MICHELS, A., LUPTON, J.M., WASSENAAR, T., und GRAAFF, W. DE, Physica 18 (1952) 121
659. MICHELS, A., WASSENAAR, T., und ZWIETERING, T.N., Physica 19 (1953) 371
660. MICHELS, A., WASSENAAR, T., LOUWERSE, P., LUNBECK, R.J., und WOLKERS, G.J., Physica 19 (1953) 287
661. MÖHRKE, P., Wiss. Z. d. Univ. Rostock 1 (1952) 29
662. MOLES, A., Measures 16 (1951) 97
663. MOLL, W.J.H., Z. tech. Phys. 6 (1925) 196
664. MOLL, W.J.H., und BURGER, H.C., Z. Phys. 32 (1925) 575; Rev. sci. Instr. 3 (1932) 65
665. MOLL, W.J.H., und BURGER, H.C., Z. Phys. 34 (1925) 109
666. MONTGOMERY, H., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 573
667. MOON und MILLS, Rev. sci. Instr. 6 (1935) 8
668. MOOSER, E., PEARSON, W.B., und WOODS, S.B., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 420
669. MORRADIEN, A.J., und GORDON, W.E., Phys. Rev. 84 (1951) 614
670. MORRISON, J.A., und LOS, J.M., Disc. Farad. Soc. Nr. 8 (1950)
671. MOSER, H., Ann. Phys. 6 (1930) 332; 1 (1929) 341
672. MOSER, H., Ann. Phys. 6 (1930) 852
673. MOSER, H., Phys. Z. 37 (1936) 773
674. MOSER, H., Phys. Z. 37 (1936) 885
675. MOSER, H., STILLE, U., und TINGWALDT, C., Naturwiss. 35 (1948) 60
676. MOSER, H., und ZMACZYNSKI, A., Phys. Z. 40 (1939) 222
677. MOSKOWITZ, M., Phys. Rev. 90 (1953) 379
678. MÜLLER, C., Hdbch. Phys. Bd. XI, Berl. 1926
679. MÜLLER, G., Trans. Instr. a Meas. Conf. Stockh. (1949) 239
680. MÜLLER, C., Naturwiss. 19 (1931) 416
681. MÜLLER, C., Z. Phys. 82 (1933) 1
682. MUELLER, E.F., Temp. Symp. N.Y. (1941) 162
683. MÜLLER, R.C., und STOLTEN, H.J., Analyt. Chem. 25 (1953) 1103
684. MÜLLER, C., THEISSING, H., und ESMARCH, W., Z. tech. Phys. 14 (1933) 107
685. MÜLLER-COSNA, CH., und MAIER-LEIBNITZ, H., Z. angew. Phys. 3 (1951) 343
686. MULLIKIN, H.F., Temp. Symp. N.Y. (1941) 775
687. MULLIKIN, H.F., und OSBORN, V.W.J., Temp. Symp. N.Y. (1941) 803

688. NAESER, G., Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1935/36) 483
689. NAESER, G., und PEPPERHOFF, W., Arch. Eisenhüttenwes. 21 (1950) 293

690. NAESER, G., und PEPPERHOFF, W., Arch. Eisenhüttenwes. 22 (1951) 9
691. NATHAN, A.M., J. appl. Phys. 22, Nr.2 (1951) 234
692. NERNST, W., Z. Elektrochem. 17 (1911) 735
693. NERNST, W., Ann. Phys. 36 (1911) 395
694. NESSELMANN, K., „Die Grundlagen der angewandten Thermodynamik“ Berl. Göttg. Heidelbg. 1950
695. NEWMAN, R.B., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 390
696. NICOL, J., und TSENG, T.P., Phys. Rev. 92, Nr.4 (1953) 1062
697. NOBEL, J., Physica 17 (1951) 551
698. NOBEL, J. DE, und RAMACHANDRACHARI, M.S., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 467
699. NOTHDURFT, W., und WILLENBERG, H., Phys. Z. 43 (1942) 138
700. NUSSELT, W., Z. VDI 61 (1917) 685

701. O'BRYAN, H.M., Rev. sci. Instr. 5 (1934) 125
702. ÖSTERLÖF, J., und OLSSON, ST., Acta Chem. Scand. 5 (1951) 626
703. OKRESS, E.C., WROUGHTON, P.M., COMENETZ, G., BRACE, P.H., und KELLY, J.C.R., J. appl. Phys. 23 (1952) 545
704. OLSEN, J.L., Proc. phys. Soc. (A) 65 (1952) 518
705. OLSEN, J.L., und RENTON, C.A., Phil. Mag. Ser. 7, 43 (1952) 946
706. OLSEN, J.L., und ROSENBERG, H.M., Advanc. in Phys. 2 (1953) 28
707. ORDWAY, F., J. Res. Bur. Stand. 48 (1952) 152
708. ORIANI, R.A., J. Chem. Phys. 19 (1951) 93
709. OSBORNE, D.W., ABRAHAM, B.M., und WEINSTOCK, B., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 11
710. OSBORNE, D.W., und WESTRUM, E.F. jr., J. Chem. Phys. 21 (1953) 1884
711. OSWALD, W., Z. angew. Phys. 5 (1953) 130
712. OTTO, J., Hdbch. Exp. Phys., Bd.8/2, Leipz. (1929) 79

713. PAEMEL, O. VAN, Bull. IIF Zürich (1953) 127
714. PALM, E., Ann. Phys. 10 (1952) 327
715. PANETH, F., und URRY, W.P., Mikrochemie, EMICH-Festschr. (1930) 233
716. PARKE, R.M., und HAM, J.C., Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng. 17 (1947) 416
717. PARKINSON, D.H., J. sci. Instr. 31 (1954) 178
718. PARKINSON, D.H., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 353
719. PARSEGIAN, V.L., und FAIRCHILD, C.O., Temp. Symp. N.Y. (1941) 639
720. PARSONS, J.J., Proc. 9th Int. Conf. Refr. Paris (1955)
721. PARSONS, C.A., J. Inst. Met. 20 (1918) 5; Nature 104 (1920) 710
722. PEARLMAN, N., und KEESOM, P.H., Phys. Rev. 88 (1952) 398
723. PEARSON, W.B., J. Phys. 32 (1954) 708
724. PEARSON, W.B., J. sci. Instr. 31 (1954) 444
725. PEARSON, T.F., und BAKER, W.A., J. Inst. Met. XLVII (1941) 234
726. PENNER, S.S., Amer. J. Phys. 17 (1949) 422; 17 (1949) 491
727. PENZIG, F., Z. VDI 83 (1939) 69
728. PFRIEM, H., Forsch. Ing.-Wes. 7 (1936) 85
729. PFUND, A.H., Phys. Z. 13 (1912) 870
730. PHIPPS, L.W., J. sci. Instr. 32 (1955) 109
731. PICARD, G., und JOY, J.E., Electronics 24 (1951) 127
732. PICKARD, G.L., und SIMON, F., Proc. Phys. Soc. Lond. 60 (1948) 405
733. PIERCE, L., und PACE, E.L., J. Chem. Phys. 22 (1954) 1271
734. PILCHER, G., und SUTTON, L.E., Phil. Trans. (A) 248 (1955) 23
735. PILIPTSCHUK, B.I., Dokladi Akad. NAUK USSR 97 (1954) 243

736. Plank, R., Hdbch. d. Kältetech. Bd. II, Berl. Göttg. Heidelbg. 1953
737. Plank, R., und Kuprianoff, J., „Haushalts-Kältemaschinen und kleingewerbliche Kühlanlagen" Berl. 1934
738. Platzman, R. L., Phil. Mag. 44 (1953) 497
739. Pochapsky, T. E., J. Chem. Phys. 21 (1953) 1539
740. Podszus, E., Z. angew. Chem. 30 (1917) 17; 32 (1919) 146
741. Pohl, R. W., und Stöckmann, F., Ann. Phys. 3 (1948) 199
742. Pollitzer, F., und Strebel, E., Z. phys. Chem. 110 (1924) 768
743. Powell, R. W., Proc. Phys. Soc. Lond. 48 (1936) 381
744. Powell, R. W., Proc. Phys. Soc. 51 (1939) 407
745. Powell, C. F., Batelle tech. Rev. 2 (1953) 130
746. Powell, R. W., Bull. IIF Zürich (1953) 111
747. Powell, R. W., Bull. IIF Grenoble (1954) 115
748. Powell, R. W., J. sci. Instr. 30 (1953) 210
749. Powell, R. W., und Hickman, M. J., Brit. J. appl. Phys. 5 (1954) 312
750. Powell, R. W., und Schofield, F. H., Proc. Phys. Soc. Lond. 51 (1939) 153
751. Powell, R. W., und Tye, R. P., Bull. 9th Conf. Low Temp. Paris (1955) 2.72
752. Powers, R. W., Mattox, R. W., und Johnston, H. L., J. Ann. Chem. Soc. 76 (1954) 5974
753. Price, W. I. J., und Trott, J. J., J. sci. Instr. 28 (1951) 15
754. Priest, Scient. Pap. Bur. Stand. 15 (1920) 669
755. Prins, L., Kältetech. 7 (1955) 265
756. Prins, J. A., Schenk, J., und Schram, A. J. G. L., Physica 16 (1950) 379
757. Puck, Th. T., Rev. sci. Instr. 19 (1948) 16
758. Pulfrich, C., Z. Instrkde. 13 (1893) 365
759. Pyatt, E. C., Brit. J. appl. Phys. 5 (1954) 264

760. Quinnell, E. H., und Futch, A. H., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 400

761. Rademakers, A., Physica 15 (1949) 849
762. Ramamnathan, K. G., und Srinivasan, T. M., Phil. Mag. 46 (1955) 338
763. Ramsauer, C., Phys. Z. 34 (1933) 890
764. Ranque, G., J. Phys. Rad. (7) 4 (1933) 112
765. Rau, W., Z. angew. Phys. 1 (1948) 211
766. Reed, R. H., Temp. Symp. N.Y. (1941) 655
767. Reid, W. T., Temp. Symp. N.Y. (1941) 611
768. Resler, E. L., Thesis, Cornell Univ. (1951)
769. Resler, E. L., Lin, C., und Kantrowitz, A., J. appl. Phys. 23 (1952) 1390
770. Retzow, Stahl u. Eisen 41 (1921) 1783
771. Rew, R., und Godding, R. G., J. sci. Instr. 32 (1955) 93
772. Reynolds, M. B., Rev. sci. Instr. 25 (1954) 838
773. Ribaud, G., J. Phys. Rad. (6) 4 (1923) 214
774. Rieche, H., Z. tech. Phys. 13 (1932) 374
775. Riedel, L., Chem. Ing. Tech. 23 (1951) 465
776. Riedel, L., Chem. Ing. Tech. 22 (1950) 107
777. Rienäcker, W., Schweiz. Arch. angew. Wiss. Tech. 21 (1955) 289
778. Rjabinin, J. N., Z. exp. theor. Phys. USSR 24 (1952) 461
779. Roberts, H. S., Temp. Symp. N.Y. (1941) 604
780. Roberts, V., J. sci. Instr. 32 (1955) 294
781. Robinson, D. W., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 329
782. Rocco, W. A., und Sears, G. W., Rev. sci. Instr. 27 (1956) 1
783. Roebuck, J. R., Phys. Rev. 50 (1936) 370

784. ROEBUCK, J.R., Proc. Amer. Acad. 60 (1925) 537; 64 (1930) 287; Proc. Nat. Amer. Acad. 12 (1926) 55
785. ROEBUCK, J.R., und MURRELL, T.A., J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 400
786. ROEBUCK, J.R., und MURRELL, T.A., Temp. Symp. N.Y. (1941) 60
787. ROEBUCK, J.R., und OSTERBERG, H., Phys. Rev. 43 (1933) 66; 46 (1934) 785; 48 (1935) 450; J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 341; J. Chem. Phys. 8 (1940) 627
788. ROISER, F., Temp. Symp. N.Y. (1941) 180
789. ROESER, F., J. appl. Phys. 11 (1940) 388
790. ROESER, W.F., CALDWELL, F.R., und WENSEL, H.T., Bur. Stand. J. Res. 6 (1931) 1119
791. ROESER, W.F., und WENSEL, H.T., Temp. Symp. N.Y. (1941) 284
792. RÖSSLER, F., Z. angew. Phys. 4 (1952) 22
793. ROGERS, W.A., BURITZ, R.S., und ALPERT, D., J. appl. Phys. 25 (1954) 868
794. ROHN, W., Z. Metallkde. (1924) 297
795. ROLLIN, B., Proc. Phys. Soc. 48 (1936) 18
796. ROLLIN, B.V., und SIMON, F., Physica 6 (1939) 219
797. ROLLIN, B.V., und TEMPLETON, I.M., Proc. Phys. Soc. B 66 (1953) 259
798. ROMAND, J., und VODAR, B., J. Phys. Rad. 12 (1951) 631
799. ROSEBURY, F., Rev. sci. Instr. 24 (1953) 398
800. ROSENBERG, H.M., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 464
801. ROSENBERG, H., und MENDELSSOHN, K., Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. Oxford (1951) 54
802. ROSENHAIN, W., und COAD-PRYOR, E.A., Trans. Farad. Soc. 14 (1919) 264
803. ROSSMANN, M.G., und YARWOOD, J., Brit. J. Appl. Phys. 5 (1954) 7
804. ROUSSEAU, E., Chim. et Ind. 67 (1952) 242
805. RUBIN, T., ALTMAN, H.W., und JOHNSTON, H.I., J. Amer. chem. Soc. 76 (1954) 5289
806. RÜCHHARDT, E., Phys. Z. 30 (1929) 58
807. RUFF, E., Z. anorg. Chem. 133 (1924) 193; 134 (1924) 220; 173 (1928) 373
808. RUHEMANN, M., Z. Phys. 65 (1930) 67
809. RUHEMANN, M., „The Separation of Gases", Oxford 1949
810. RUHEMANN, M., „Low temperature physics", Cambridge 1937
811. RUHEMANN, M., Proc. Roy. Soc. (A) 171 (1939) 121
812. RUHEMANN, M., und ZINN, N., Phys. Z. d. Sowj. Un. 12 (1937) 389
813. RUSSELL, H.W., LUCKS, C.F., und TURNBULL, L. G., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1159
814. RUST, H.H., und ENDESFELDER, H., Z. angew. Phys. 2 (1950) 39
815. RUTGERS, G.A.W., Physica 15 (1949) 985

816. SAGE, B.H., und LACEY, W.N., Ind. Eng. Chem. 26 (1934) 103; 214
817. SAMOILOV, B.N., Dokl. Akad. Nauk USSR 86 (1952) 281
818. SASAKI, N., und KAMADA, A., Rev. sci. Instr. 23 (1952) 261
819. SCHÄFER, K., Chem. Ing. Tech. 21 (1949) 338
820. SCHALLAMACH, A., Proc. Phys. Soc. 53 (1941) 214
821. SCHALLBROCH, H., und LANG, M., Z. VDI 87 (1943) 15
822. SCHEEL, K., in GEIGER-SCHEEL, Hdbch. Phys. Bd. X, Berl. 1926
823. SCHEEL, K., und HEUSE, W., Verh. d. D. Phys. Ges. 9 (1907) 449
824. SCHEEL, K., und HEUSE, W., Ann. Phys. 37 (1912) 79; 40 (1913) 473; 59 (1919) 86
825. SCHMEISSNER, F., und MEISSNER, W., Z. angew. Phys. 2 (1950) 423
826. SCHMIDT, E., „Thermodynamik", 5. Aufl. Berl. Göttg. Heidelbg. 1953
827. SCHMIDT, E., Arch. Wärmewirtsch. 5 (1924) 9
828. SCHMIDT, E., Forschg. Ing.-Wes. 3 (1932) 181
829. SCHMIDT, E., und BECKMANN, H., Tech. Mess. u. Thermodyn. (Forschg.) 1 (1930) 341
830. SCHMIDT, H., Z. tech. Phys. 7 (1926) 518
831. SCHMIDT, H., Erg. exakt. Naturwiss. Bd. 7 (1928) 442

832. SCHMIDT, K., Z. Naturforschg. 7 (1952) 480
833. SCHMIDT, R., Ann. Phys. (4) 14 (1904) 801
834. SCHNEIDER, W.G., und HOLLIES, N.R.S., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 94
835. SCHRECK, C., ATM 173 (1950) V 9211-2
836. SCHRÖDINGER, E., in GEIGER-SCHEEL, Hdbch. Phys. Bd. X, Berl. 1926
837. SCHUCH, A.F., und LAQUER, H.L., Phys. Rev. 86 (1952) 803
838. SCHUETTE, O.F., ZUCKER, A., und WATSON, W.W., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 1016
839. SCHULTZE, F.A., Phys. Z. 26 (1925) 153
840. SCHULZ, P., Ann. Phys. 3 (1948) 280
841. SCHULZE, A., „Metallische Werkstoffe für Thermoelemente", Berl. 1942
842. SCOTT, R.B., Temp. Symp. N.Y. (1941) 206
843. SCOTT, R.B., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 368
844. SCOTT, R.B., und COOK, J.W., Phys. Rev. (2) 72 (1947) 161
845. SELENYI und POLAI, Z. Instrkde. 46 (1926) 246
846. SELL, H., Z. tech. Phys. 13 (1932) 320
847. SENFTLEBEN, H., Z. angew. Phys. 3 (1951) 361
848. SEVERYN, J.H., WILKINSON, E.R., und CHUMB, W.C., Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 4 (1932) 371
849. SHERRATT, G. G., und GRIFFITHS, E., Proc. Roy. Soc. Lond. 147 (1934) 292; 156 (1936) 504
850. SHERWOOD, J. E., Rev. sci. Instr. 23 (1952) 446
851. SHIPP, R.L., Rev. sci. Instr. 23 (1952) 91
852. SHOENBERG, D., J. sci. Ind. Res. 13 A (1954) 355
853. SIDLES, P.H., und DANIELSON, G.C., J. appl. Phys. 25 (1954) 58
854. SILVIDI, A.A., und DAUNT, J.G., Phys. Rev. 77 (1950) 125
855. SIMMONS, O.W., GREENRIDGE, C.T., und EASTWOOD, L.W., Metal Progr. 55 (1949) 197
856. SIMON, F.E., Phys. Z. 27 (1926) 790
857. SIMON, F.E., Z. Kälteind. 34 (1927) 217
858. SIMON, F.E., Z. Kälteind. 39 (1932) 89; Phys. Z. 34 (1933) 232
859. SIMON, F.E., und LANGE, F., Z. Phys. 15 (1923) 312
860. SIMON, F.E., MENDELSSOHN, K., und RUHEMANN, M., Z. phys. Chem. B 15 (1931) 121
861. SIMON, F.E., und STECKEL, F., Z. phys. Chem. BODENSTEIN-Festbd. (1931) 737
862. SIMON, F.E., KURTI, N., ALLEN, J.F., und MENDELSSOHN, K., „Low Temperature Physics", Lond. 1952
863. ŠIMON, J., Rev. sci. Instr. 20 (1949) 832
864. SIMPSON, O.C., und THORN, R.J., Rev. sci. Instr. 20 (1949) 504
865. SIMS, R.B., und PLACE, J.A., J. sci. Instr. 31 (1954) 293
866. SKINNER, G.B., und JOHNSTON, H.L., J. chem. Phys. 21 (1953) 1383
867. SKVARLA, J.E., und EVANS, E.C., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 341
868. SLIGH, T.S., jr., Bur. Stand. Sci. Pap. 17 (1922) 49
869. SMITH, S.C., Temp. Symp. N.Y. (1941) 974
870. SMITH, F.E., Phil. Mag. (6) 24 (1912) 541
871. SMITH, P.L., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 281
872. SMITH, P.L., und WOLCOTT, N.M., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 283
873. SMITH, C.S., Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng. 137 (1940) 236
874. SMOKE, E.J., J. Amer. Cer. Soc. 34 (1951) 87
875. SOKOLOW, W.A., „Temperatur-Meßmethoden" (russ.) Bd. I, Moskau 1954
876. SOMERS, E.V., und CYPHERS, A., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 583
877. SOMMERS, H.S. jr., Rev. sci. Instr. 25 (1954) 793
878. SORBO, W. DE, J. chem. Phys. 21 (1953) 876
879. SORBO, W. DE, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1825

880. Speiser, R., Ziegler, G.W. jr., und Johnston, H.L., Rev. sci. Instr. 20 (1949) 385
881. Spoendlin, R., J. Rech. Cent. Nat. Res. 6 (1954) 1
882. Squire, C.F., „Low Temperature Physics", Lond. 1953
883. Squire, C.F., Temp. Symp. N.Y. (1941) 745
884. Starr, C., Rev. sci. Instr. 8 (1937) 61
885. Starr, C., Rev. sci. Instr. 12 (1941) 193
886. Staufer, G.A., und Hunter, M.A., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1236
887. Stauss, H.E., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1267
888. Steckel, F., Phys. Z. Sowj. Un. 8 (1935) 337
889. Steele, M.C., und Hein, R.A., Phys. Rev. 87 (1952) 908
890. Steenland, M.J., Klerk, D. de, Potters, M.L., und Gorter, C.J., Comm. Leid. Nr. 284b (1950)
891. Steger, W., Arch. tech. Mess. (1931) V 215–1
892. Steiger, W.H., Science 114 (1951) 152
893. Stewart, A.T., und Squires, G.L., J. sci. Instr. 32 (1955) 26
894. Stimson, H.F., Bur. Stand. J. Res. 42 (1949) 209
895. Stimson, H.F., Science 116 (1952) 339
896. Stimson, H.F., und Cragoe, C.S., Phys. Rev. (2) 72 (1947) 183
897. Stoll, A.M., Rev. sci. Instr. 25 (1954) 1847
898. Storm, M.I., J. appl. Phys. 22 (1951) 940
899. Straubel, H., Z. angew. Phys. 1 (1949) 542
900. Straubel, H., Exp. Tech. Phys. 3 (1955) 89
901. Straumanis, M.E., J. appl. Phys. 20 (1949) 726
902. Strickler, H.S., J. chem. Phys. 17 (1949) 427
903. Sucher, J., und Anker, H.S., Rev. sci. Instr. 20 (1949) 321
904. Suits, C.G., Physica 6 (1935) 315
905. Suits, C.G., Temp. Symp. N.Y. (1941) 720
906. Sutherland, G.B.B., Rep. Progr. Phys. 11 (1948) 144
907. Sutton, J.B., und McKinley, T.D., Metal Progr. 55 (1949) 195
908. Sweet, M.H., J. opt. Soc. Am. 30 (1940) 568
909. Swenson, C.A., Rev. sci. Instr. 25 (1954) 834
910. Swietoslawski, W., Z. phys. Chem. 130 (1927) 286
911. Swietoslawski, W., J. phys. Chem. 47 (1943) 590
912. Sydoriak, S., Grilly, E., und Hammel, E., Phys. Rev. 75 (1949) 303
913. Sydoriak, S.G., und Sommers, H.S. jr., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 915
914. Szalay, M., Mérés és Automatika 2 (1954) 269
915. Szedeniowski, J., Chaleur et Ind. 33 (1952) 209

916. Tammann, G., „Aggregatzustände", Leipz. 1923, 2. Aufl.
917. Tavernier, P., und Prache, P., J. Phys. Rad. 13 (1952) 423
918. Tchang, Te-Lou, Rev. univ. mines (8) 5 (1931) 161
919. Teitel, R.J., und Cohen, M., Trans. Amer. Ind. Mins. Metall. Eng. 185 (1949) 285
920. Templeton, I.M., und MacDonald, D.K., Proc. Phys. Soc. B 66 (1953) 680
921. Theising, H., und Goebert, M., Z. tech. Phys. 21 (1940) 149
922. Thomas, A., Trans. Farad. Soc. 47 (1951) 569
923. Thomas, J.L., Temp. Symp. N.Y. (1941) 159
924. Thomas, C.L., und Egloff, G., Temp. Symp. N.Y. (1941) 617
925. Tian, A., J. Phys. Rad. (8) 4 (1943) 1
926. Tiede, E., und Birnbräuer, E., Z. anorg. Chem. 87 (1914) 129, 137
927. Tingwaldt, G., Phys. Z. 36 (1935) 627
928. Todd, F.C., Electronics 22 (1949) 80
929. Toeller, H., Trans. Instr. a. Meas. Conf. Stockh. (1949) 107

930. TOMLIN, D.H., Proc. phys. Soc. Lond. (B) 67 (1954) 787
931. TOMLINSON, J.W., und BOCKRIS, J.O. M., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 507
932. TRAUPEL, W., Schweiz. Arch. 14 (1948) 193
933. TRAUTZ, M., und HEBBEL, K., Ann. Phys. 74 (1924) 285
934. TROMBE, F., C. R. 235 (1952) 704, 1211
935. TROMBE, F., FOËX, M., und LABLANCHETAIS, CH., C. R. 231 (1950) 44
936. TROYER, A. DE, ITTERBEEK, A. VAN, und BERG, G. J., VAN DEN, Physica 16 (1950) 669
937. TROYER, A. DE, ITTERBEEK, A. VAN, und RIETVELD, A.O., Physica 17 (1951) 938
938. TRUMPLER, P.R., und DODGE, B.F., Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 43 (1947) 75
939. TSAI, B., Phys. Soc. Cambridge Conf. Rep. (1947) 72
940. TSCHENZOW, R.A., J. exp. theor. Phys. (USSR) 27 (1954) 126

941. UMSTAETTER, H., Chem. Ing.-Tech. 21 (1949) 342
942. URBAIN, G., Rev. Opt. (théor. instr.) 34 (1955) 193

943. VALENTINER, S., Hdbch. d. Exp. Phys. Bd.8/2 (1929) Leipz.
944. VANDERMAN, E.J., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 757
945. VAUDET, M., Ann. de Phys. 9 (1938) 645
946. VDI, „Temperaturmeßregeln", 2. Aufl. Berl. 1940
947. VERNOTTE, P., Measures 17 (1952) 7
948. VERSCHAFFELT, J.E., Comm. Leid. Nr.64d (1926)
949. VERSCHOYLE, T.T.H., Trans. roy. Soc. (A) 230 (1931) 189
950. VOLGER, J., Philips Res. Rep. 7 (1952) 21
951. VONNEGUT, B., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 136

952. WACKER, P.F., CHENEY, R.K., und SCOTT, R.B., Phys. Rev. (2) 72 (1947) 182
953. WALDNER, C.W., und BURGESS, G.K., Bur. Stand. Bull. 6 (1910) 149
954. WALCHER, W., Erg. exakt. Naturwiss. Bd. 18 (1940) 155
955. WALDEN, L., J. sci. Instr. 16 (1939) 1
956. WARBURG, E., und LEITHÄUSER, G., Z. Instrkde. 39 (1910) 118; 32 (1912) 134
957. WARING, CH.E., und ROBISON, G., Rev. sci. Instr. 14 (1943) 143
958. WARTENBERG, H. v., Z. Elektrochem. 29 (1923) 214
959. WARTENBERG, H. v., Hdbch. Exp. Phys. Bd.9/1, Leipz. 1929
960. WAUGH, D.F., und YPHANTIS, D.A., Rev. sci. Instr. 23 (1952) 609
961. WEBB, F.J., WILKINSON, K.R., und WILKS, J., Proc. Roy. Soc. (A) 214 (1952) 546
962. WEBB, F.J., und WILKS, J., Phil. Mag. 44 (1953) 663
963. WEBBER, R.T., und SPOHR, D.A., Phys. Rev. 84 (1951) 384
964. WEBER, R.L., „Heat and Temperature Measurement", New York 1950
965. WEEKS, J.L., und SEIFERT, R.L., Rev. sci. Instr. 24 (1954) 1054
966. WEIL, L., J. Phys. Rad. 13 (1952) 241
967. WEIL, L., C. R. 232 (1951) 1473
968. WEIL, L., und LACAZE, A., Bull. IIF Grenoble (1954) 85
969. WEIL, L., und LACAZE, A., Bull. 9th Conf. Low Temp. Paris (1955) 1.13
970. WEINSTOCK, B., ABRAHAM, B.M., und OSBORNE, D.W., Phys. Rev. 85 (1952) 158
971. WEISS, E., Z. tech. Phys. 18 (1937) 467
972. WELCH, J.H., J. sci. Instr. 31 (1954) 458
973. WENZL, M., und SCHULZE, E., Mitt. 92 d. Wärmestelle Düsseldorf d. V. D. Eisenhüttenleute (1926)
974. WERNER, A.C., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 245
975. WESSEL, G., Z. Phys. 130 (1951) 539
976. WESTRUM, E.F., und CHIEN CHOU, Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 308
977. WEXLER, A., Bur. Stand. J. Res. 45 (1950) 357

978. WEXLER, A., Bur. Stand. J. Res. 43 (1949) 49
979. WEXLER, A., J. appl. Phys. 22 (1951) 1463
980. WEXLER, A., und CORAK, W. S., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 583
981. WEXLER, A., und CORAK, W. S., Rev. sci. Instr. 22 (1951) 941
982. WEXLER, A., CORAK, W. S., und CUNNINGHAM, G.T., Rev. sci. Instr. 21 (1950) 259
983. WEXLER, A., und JACKET, H. S., Rev. sci. Instr. 21 (1951) 282
984. WHITE, W.P., Phys. Rev. 23 (1906) 157
985. WHITE, W.P., Temp. Symp. N.Y. (1941) 279
986. WHITE, W.P., J. Am. Chem. Soc. 48 (1926) 1151
987. WHITE, W.P., Temp. Symp. N.Y. (1941) 265
988. WIEGAND, F., Diss. Berlin-Chlbg. 1923
989. WILKES, J., Refrig. Eng. 52 (1946) 37
990. WILKINSON, K.B., und WILKS, J., Proc. Phys. Soc. (A) 64 (1951) 89
991. WILKS, J., Bull. Int. Inst. d. Froid (1952)
992. WILKS, J., Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. Oxford (1951) 33
993. WILSON, A. J.C., Proc. Phys. Soc. 53 (1941) 235
994. WOLCOTT, N.M., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 286
995. WOLF, H.C., Z. Phys. 137 (1954) 572
996. WOLF, W.P., Conf. Phys. bass. Temp. Paris (1955) 181
997. WOOLEY, H.W., SCOTT, R.B., und BRICKWEDDE, F. G., J. Res. Nat. Bur. Stand. 41 (1948) 379
998. WORK, R.N., Bur. Stand. J. Res. 47 (1951) 80
999. WORLEY, R.D., ZEMANSKY, M.W., und BOORSE, H.A., Phys. Rev. 93 (1954) 45
1000. WORLEY, R.D., ZEMANSKY, M.W., und BOORSE, H.A., Phys. Rev. 87 (1952) 192
1001. WORTHING, A. G., Temp. Symp. N.Y. (1941) 1164
1002. WÜST, W., Arch. tech. Mess. (1943) V 211–1
1003. WYLIE, R. G., Nature 175 (1955) 118

1004. YNTEMA. J.L., und SCHNEIDER, W. G., J. Chem. Phys. 18 (1950) 641
1005. YOUNG, A. J., Trans. Instr. a. Meas. Conf. Stockh. (1952) 428

1006. ZANDT, VAN, Rev. sci. Instr. 19 (1948) 135
1007. ZELMANOV, J.L., J. of Physics III (1940) 43
1008. ZIEBLAND, H., und BURTON, J.T.A., Brit. J. appl. Phys. 6 (1955) 416
1009. ZWIKKER, C., „Technische Physik der Werkstoffe", Berlin 1942

SACHVERZEICHNIS

